130 1–24

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

73950—77133

*

№ 23 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ 1
Методология. История. Научные учреждения и конференции. Преподавание. Вопросы библиографии и научной документации 1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 6
Общие вопросы 6
Атомное ядро 6
Атом 8
Молекула. Химическая связь 13
Кристаллы 22
Жидкости и аморфные тела. Газы 38
Общие вопросы химии изотопов 40
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы 43
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ . . 52
Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса 61
Растворы. Теория кислот и оснований 65
Электрохимия 68
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен 77
Химия коллоидов. Дисперсные системы 83
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 86
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ 96
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 104
Теоретические и общие вопросы органической химии . 104
Синтетическая органическая химия 119
Природные вещества и их синтетические аналоги . . 174
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ. . . 196
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 213
Общие вопросы 213
Анализ неорганических веществ 220
Анализ органических веществ 240
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ 247
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ 256
Общие вопросы 256
Серная кислота, сера и ее соединения 257
Азотная промышленность 258
Содовая промышленность 259
Минеральные соли. Окислы. Кислоты. Основания . . . 259
Удобрения 263
Пестициды 265
Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока 268
Силикаты. Стекло. Керамика. Вяжущие материалы. 274
Получение и разделение газов 298
Подготовка воды. Сточные воды 299
Переработка твердых горючих ископаемых 301
Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо. Смазки 306
Промышленный органический синтез 315
Промышленный синтез красителей 326
Крашение и химическая обработка текстильных материалов 329
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы 336
Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики . . 337
Фотографические материалы 344
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика 348
Каучук натуральный и синтетический. Резина . . . 350
Синтетические полимеры. Пластмассы 355
Лаки. Краски. Эмали. Олифы. Сиккативы 366
Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные. Бумага 374
Искусственное и синтетическое волокно 378
Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты 380
Углеводы и их переработка 383
Бродильная промышленность 387
Пищевая промышленность. 395
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки. 415
Прочие производства 418
КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ 419
ПРОЦЕСС И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 430
Процессы и аппараты химической технологии . . . 430
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование 440
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА 445
НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . . —
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 449
УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ 463

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 73950—77133 № 23 10 декабря 1956 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

73950. К вопросу о специфике химической формы движения материи. Штофф В. А., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 11, 68—80

73951. Глава о случайностях. Стратди (A chapter of accidents. Strathdee R. B.), J. Roy. Inst. Chem., 1954, **78**, April, 192—197 (англ.)

В популярной форме иллюстрируется на примерах роль случайных наблюдений в развитии науки и техники. В. А.

73952. О математике в практике химика. Челеда, Галь (Několik slov o matematice v praxi chemika. Čeleda J., Gál T.), Chem. průmysl, 1954, **4**, № 9, 321—326 (чеш.)

Приведены примеры использования математич. методов в химич. практике. И. Р.

73953. Исследование — основа химической промышленности. Вурстер (Forschung als Grundlage der chemischen Industrie. Wurster Carl), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **36**, № 24, 797—801 (нем.)

О важном значении взаимосвязи н.-и. работы и практич. инженерной деятельности. Иллюстрировано примерами из истории возникновения и развития современной хим. пром-сти. Н. А.

73954. Химизация — важное условие технического развития. Хегедюш (A kémizákás: a müszaki fejlesztés fontos követelménye. Hegedüs Tibor), Közgazd. szemle, 1955, **2**, № 9, 1020—1031 (венг.; рез. русс., англ.)

Обсуждаются задачи в области химизации народного хозяйства ВНР. Д. Т.

73955. Американский алхимик [Джордж Рапп, 1757—1847]. Миллер (An american alchemist. Miller P. Schuyler), Sci. Counselor, 1954, **17**, № 3, 97—99, 110 (англ.)

73956. Атанасиус Кирхер. Современник «Химика-скептика». Рейлли (Athanasius Kircher, S. J. A contemporary of the «Sceptical Chymist». Reilly Conor), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 5, 253—258 (англ.)

А. Кирхер (1601—1680), член ордена иезуитов, разносторонний ученый, проф. Collegium Romanum. Подробно рассматривая его сочинения, посвященные алхимии, автор заключает, что Кирхера следует считать, наряду с Бойлем, «отцом современной химии». Д. Т.

73957. Наука во Франции и Британии. Исторический очерк. Мак-Ки (Science in France and Britain. A retrospect. McKie Douglas), Sci. Progr., 1954, **42**, № 168, 569—586 (англ.)

Из истории научных связей между Францией и Англией в XVII и XVIII в., в частности в области химии. В. А.

73958. Два плаката, иллюстрирующих «химические знаки применительно к новой номенклатуре» Лавуазье. Дьювин, Кликстейн (Two broadsides illustrating Antoine Laurent Lavoisier's «chemical characters adapted to the new nomenclature». Duveen Denis I., Klickstein Herbert S.), Proc. Amer. Philos. Soc., 1954, **98**, № 6, 466—468 (англ.)

Дается описание и фото двух таблиц, изданных в Англии в 1799 г., и поясняется их происхождение. В. А.

73959. Эволюция теории валентности и символов для обозначения химической связи. Макл (The evolution of valence theory and bond symbolism. Mackle Henry), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 12, 618—625 (англ.)

Исторический обзор (от взглядов древних философов до электронной теории). Библ. 47 назв. Е. Л.

73960. Символические обозначения строения химических соединений и эволюция химических теорий. Амьель (Les représentations symboliques de la structure de la matière au cours de l'évolution des théories chimiques. Amiel J.), Rev. gén. sci. pures et appl., 1954, **61**, № 9—10, 278—299 (франц.)

73961. Производство сахара в древности и в первобытных странах. Дедерко (Produkcja cukru w starożytności i w krajach pierwotnych. Dederko B.), Gaz. cukrown., 1955, **57**, № 12, 245—246 (польск.)

Краткий обзор. Библ. 15 назв. Л. Ш.

73962. Первый сахарный завод в России. (Опыт реконструкции). Воронов И. Т. Сахарная пром-сть, 1956, № 6, 72—74

Описание производственного процесса завода в селе Алябьево, Тульской губернии, построенного в 1802 г. Приведен общий вид и схема завода, воспроизведенные по литературным данным. См. также РЖХим, 1955, 51152. Д. Т.

73963. Производство портланд-цемента. Луи Вика, его жизнь и труды.— (La fabrication du ciment portland. Louis Vicat. Sa vie... Son oeuvre.), Equipem. méc., 1954, **33**, № 300, 9—15 (франц.)

Статья, посвященная изобретению портланд-цемента в 1817 г. Л. Вика (1786—1861). Краткое описание современной технологии произ-ва цемента. Б. Р.

73964. Основная химическая промышленность района реки Мерсей (Англия). Фергусон (The heavy che-

mical industries of Merseyside. Ferguson J.), Advancement Sci., 1954, **11**, № 41, 79—86 (англ.)
Исторический обзор. И. Р.

73965. **История магния. Болл** (The history of magnesium. Ball C. J. P.), J. Inst. Metals, 1956, **84**, № 11, 399—411 (англ.)

73966. **Развитие производства магния за последние 30 лет. Памяти Вильгельма Мошеля [1896—1954]. Виннаккер, Бауэр** (Zur Entwicklung der Magnesium-Herstellung in den letzten 30 Jahren. Wilhelm Moschel zum Gedächtnis. Winnacker K., Bauer E.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 4, 177—180 (нем.)

73967. **Краткая история гидрогенизации жиров. Хольмбу** (Trekk av oljeherdningens historie. Holmboe Carl Fred), Norsk Hvalfangst-tidende, 1955, **44** № 5, 249—258 (норв., англ.)

73968. **50 лет физической химии. Кетелар** (50 jaar Physische Chemie. Ketelaar J.A. A.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 19, 331—344 (голл.)
Краткий историч. обзор. Библ. 83 назв. Д. Т.

73969. **Вклад китайских химиков в физическую химию. Гу И-дун, Лю Си-ту** (中國化學家對於物理化學的貢獻·顧翼東，柳熙圖），化學世界， Хуасюэ шицзе, 1954, **9**, № 9, 374—379; № 10, 424—426, 444; № 11, 470—473, 483 (кит.)
Библ. 144 назв. Д. Т.

73970. **Тридцать лет химии рения. Слёйс** (Dertig jaren Rhenium-chemie, Sluis K. J. H. van), Chem. courant,1955, **54**, № 1751, 292—296 (голл.)
Обзор. Библ. 15 назв. Д. Т.

73971. **О развитии ядерной химии (из моих воспоминаний). Ган** (Über die Entwicklung der Kernchemie (aus meinen Erinnerungen). Hahn O.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 8, 543—546 (нем.)

73972. **О процессе Рашига. Прал** (Raschig Process. Prahl Walter H.), Chem. and Engng News, 1953, **31**, № 41, 4178 (англ.)
Возражения на статью Crowford R. M., Synthetic phenol, Chem. and Engng News, 1947, Jan., 235, в отношении истории разработки метода получения фенола по Рашигу. Автор доказывает, что авторство этого метода принадлежит ему, а не Рашигу. Я. Р.

73973. **По поводу одного приоритета. Какабадзе В. М., Чачанидзе Г. Д.** (ერთი პრიორიტეტის შესახებ. კაკაბაძე ვ. მ., ჩაჩანიძე გ. დ.), Тр. Груз. политехн. ин-та, 1953, № 28, 27—30 (груз.; рез. русс.)
О приоритете А. Д. Картвелишвили (Картвелова) (1917) в разработке методов получения Ва-соединений из силикатов Ва. К. К.

73974. **Парацельс и его связи с Польшей и поляками. Стопа** (Paracels i jego stosunki z Polską oraz polakami. Stopa Marian), Wszechświat, 1954, № 8, 211—214 (польск.)

73975. **Ньютон как химик. Бастерфилд** (Newton as a chemist. Basterfield S.), Chem. in Canada, 1953, **5**, № 2, 23—25 (англ.)
Об алхимических опытах Ньютона и его теоретич. высказываниях, касающихся сил сродства и причин хим. р-ций. Д. Т.

73976. **Авогадро, Жерар и развитие органической химии. Грин** (Avogadro (1776—1856), Gerhardt (1816—1856), and the development of organic chemistry. Green J. H. S.), J. Roy. Inst. Chem., 1956, **80**, № 383—434, 394—397 (англ.)

73977. **100 лет до дня смерти Шарля Жерара. Жак** (Centenaire de la mort de Charles Gerhardt (1816—1856). Jacques J.), Rev. gén. sci. pures et appl., 1956, **63**, № 5—6, 153—157 (франц.)

73978. **Докторская диссертация Огюста Лорана и его «Теория органических соединений» (1836 г.). Жак** (La thèse de doctorat d'Auguste Laurent et la Théorie des combinaisons organiques (1836). Jacques Jean), Bull. Soc. chim. France 1954, № 5, D 31—D 39 (франц.)
Обнаружена рукопись Лорана «Théorie des combinaisons organiques». В отличие от одноименной статьи в Annales de chimie, 1836, **61**, 125—146 в рукописи имеется 13 страниц вводного текста, ранее не опубликованного, в котором излагаются представления о расположении атомов в молекулах органич. соединений. Приведен текст этого введения и фото страниц 1,2, 13 и 14 оригинала. Д. Т.

73979. **А. М. Бутлеров — великий русский химик (К 70-летию со дня смерти). Арбузов А. Е.** Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 3, 345—351

73980. **К вопросу о полной библиографии трудов Е. С. Федорова. Шафрановский К. И., Соркин А. М.** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 2, 247—250

73981. **Карл Рейхенбах. Кон** (Karl Freiherr von Reichenbach. Kohn Moritz), J. Chem. Educ., 1955., **32**, № 4, 188—189 (англ.)
Биографические сведения и краткий очерк научной деятельности К. Рейхенбаха (1788—1869), австрийского химика, одного из первых исследователей продуктов сухой перегонки органич. в-в, в частности древесного дегтя.

73982. **Поль Сабатье и катализ. Бертран** (Paul Sabatier et la catalyse. Bertrand Gabriel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 473—475 (франц.)

73983. **Труды Поля Сабатье в области общей и неорганической химии. Шампетье** (L'oeuvre de Paul Sabatier en chimie générale et minérale. Champetier Georges), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 469—472 (франц.)

73984. **Альбрехт Коссель. Жизнь и труды. Феликс** (Albrecht Kossel. Leben und Werk. Felix Kurt), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 17, 473—478 (нем.)
А. Коссель (1853—1927) — биохимик, исследователь в области биохимии клетки и химии белков (Физиологич. ин-т в Гейдельберге, Ин-т по исследованию белков). Д. Т.

73985. **Ганс Хегер. Бруннер** (Dr. Hans Heger. Brunner O.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, **56**, № 17/18, 253—255 (нем.)
Краткий очерк жизни и деятельности в области хим. и фармацевтич. литературы Г. Хегера (1855—1940), основателя и редактора журнала Österr. Chem.-Ztg. Д. Т.

73986. **Бывшие президенты Королевского института химии. Джордж Джеральд Гендерсон. (1862—1942). Камминг** (George Gerald Henderson. 1862—1942. Cumming W. M.), J. Roy. Inst. Chem., 1956, **80**, 325—327 (англ.)
Воспоминания о Дж. Дж. Гендерсоне — проф. прикладной химии ун-та в Глазго, быв. президенте ин-та в 1924—1927 гг. Д. Т.

73987. **Артур Беккет Лемб. Блисс** (Arthur Becket Lamb. Bliss Allen D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 5773—5780 (англ.)
Очерк жизни и научной деятельности А. Б. Лемба (1880—1952), быв. редактора журнала J. Amer. Chem. Soc. (1918—1949). Приведен перечень научных трудов.

73988. **Мередит Гуинн Эванс. Бон** (Meredith Gwynne Evans. Bawn C. E. H.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1916—1917 (англ.)
Некролог М. Г. Эванса (1904—1952), исследователя в области физич. и теоретич. химии, проф. Манчестерского ун-та. Д. Т.

73989. **Гарри Гордон Ривс. Уэрмалл** (Harry Gordon Reeves. Wormall A.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1639—1640 (англ.)
Некролог Г. Г. Ривса (1896—1952) — биохимика, исследователя в области обмена углеводов. Д. Т.

73990. Бернард Маут Джонс. Хауэлл Bernard Mout Jones. Howell O. Rhys), J. Chem. Soc., 1955, May, 1638—1639 (англ.)

Некролог Б. М. Джонса (1882—1953), химика-неорганика, вице-канцлера ун-та в Лидсе. Д. Т.

73991. Памяти И. Лифшица. Баккер (In memoriam Dr. I. Lifschitz. Backer H. J.), Chem. weekbl., 1953, **49**, № 50, 941 (голл.)

Некролог голландского физико-химика И. Лифшица (1888—1953). Д. Т.

73992. Вильям Ллойд Эванс. Вульфром, Мак (William Lloyd Evans. Wolfrom Melville L., Mack Edward, Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4949—4955 (англ.)

Очерк жизни и деятельности В. Л. Эванса (1870—1954), химика-органика, быв. проф. Чикагского ун-та. Приведен перечень научных трудов. Д. Т.

73993. Памяти профессора К. Н. Короткова.— (Памяці прафесара К. Н. Караткова.—), Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1956, № 1, 135—137 (белорусс.)

К. Н. Коротков (1890—1954) — лесохимик, действ. член АН БССР, зав. кафедрой химии Белорусс. лесотехнич. ин-та. Д. Т.

73994. Профессор Луи Мёнье. Сисле, Валле (Le professeur Louis Meunier. Sisley J. P., Vallée J.), Teintex, 1955, **20**, № 7, 557—558 (франц.)

Некролог Л. Мёнье (1870—1955), исследователя в области процессов дубления, директора Высшей школы промышленной химии в Лионе и Французской школы кожевенного производства. Д. Т.

73995. Профессор Луи Мёнье. Шамбар (Le professeur Louis Meunier. Chambard P.), Rev. techn. inds cuir, 1955, **47**, № 5, 93—95 (франц.)

73996. Уоллес Франк Шорт. Смит (Wallace Frank Short. Smith J. C.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2569—2572 (англ.)

Некролог У. Ф. Шорта (1898—1955), химика-органика, преподавателя Манчестерского ун-та. Д. Т.

73997. Некролог С. Г. Састри.— (S. G. Sastry (1887—1955) — Obituary.—), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **A14**, № 12, 591 (англ.)

С. Г. Састри — индийский химик, работавший в различных областях хим. технологии. Д. Т.

73998. Дейвид Рансиман Бойд. Адам (David Runciman Boyd. Adam N. K.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2568—2569 (англ.)

Некролог Д. Р. Бойда (1872—1955), химика-органика, быв. профессора университетского колледжа в Саутгемптоне. Д. Т.

73999. Некролог Шарля Курто. Делепин (Notice nécrologique sur Charles Courtot. Delépine Marcel), C. r. Acad. Sci. 1955, **240**, № 12, 1289—1291 (франц.)

Ш. Курто (1888—1955) — химик-органик, проф. ун-та в Нанси. Д. Т.

74000. Эдуард-Жюстен Мюллер. — (Edouard-Justin Mueller.—), Teintex, 1955, **20**, № 12, 987—989 (франц.)

Некролог Э.-Ж. Мюллера (ум. в 1955 г.) — исследователя в области крашения. Д. Т.

74001. Уолтер Вильям Рид. Джонс (Walter William Reed. Jones R.), J. Chem. Soc., 1956, March, 799 (англ.)

Некролог У. В. Рида (1885—1955) — быв. преподавателя химии Технического колледжа в Норвиче (Англия). Д. Т.

74002. Александр Федорович Тюлин.— Почвоведение, 1956, № 4, 97—98

Некролог проф. А. Ф. Тюлина (1885—1955), почвоведа и агрохимика (Ин-т леса АН СССР). Д. Т.

74003. Профессор Иван Плотников. Ньегован, Вебер (Prof. Dr. Ivan Plotnikov. Njegovan V., Weber K.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 2, 131—140 (сербо-хорв.)

Некролог фото-химика И. С. Плотникова (1878—1955). Приведен перечень трудов. Д. Т.

74004. Профессор Богдан Шолая. Ньегован (Prof. Dr. Bogdan Šolaja. 1883—1956. Njegovan V.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 2, 141—142 (сербо-хорв.)

Некролог. См. также РЖХим, 1956, 67508.

74005. Профессор Аурел Йонеску. Хулубей (Profesorul Aurel Ionescu. Hulubei Horia), Studii şi cercetări fiz., 1954, **5**, № 3—4, 377—379 (рум.)

Некролог А. Йонеску, проф. физики ун-та в г. Клуж, проводившего исследования в области физ. химии (спектроскопия, кинетика и др.). Приведен перечень трудов. Г. В.

74006. 70-летие профессора Альбина Куртенаккера. Фрезениус, Шпрингер (Professor Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag. Fresenius Wilhelm, Springer Ferdinand), Z. analyt. Chem., 1956, **152**, № 1—3, 1—2 (нем.)

А. Куртенаккер (род. 1886) — исследователь в области неорганич. и аналитич. химии, редактор журнала Z. analyt. Chem. Д. Т.

74007. 70-летие профессора Роберта Штребингера.— (Prof. Dr. Robert Strebinger 70 Jahre.—), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 5, 142 (нем.)

Р. Штребингер — проф. Ин-та неорганич. и аналитич. химии Венского высшего технич. уч-ща. Д. Т.

74008. К 70-летию Курта Бенневица. Фалькенхаген (Kurt Bennewitz zum 70. Geburtstage. Falkenhagen H.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 4, 353—354 (нем.)

К. Бенневиц (род. 1886) — физико-химик, быв. проф. Иенского ун-та. Д. Т.

74009. 70-летие Макса Фольмера. Странский (Max Volmer zum 70. Geburtstage. Stranski I. N.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, Sonderblatt (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 60629.

74010. 70-летие Роберта Грисбаха. Хагге (Robert Griessbach sum 70. Geburtstage. Hagge W.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 5, 429—430 (нем.)

Р. Грисбах (род. 1886) — исследователь в области ионообменников, проф. Лейпцигского ун-та, руководитель научной лаборатории по неорганич. химии красочной ф-ки в Вольфене. Д. Т.

74011. Пятидесятилетие научной деятельности Войцеха Свентославского. Ж. Польской АН, 1956, I, № 1, 56—57

См. также РЖХим, 1956, 57120.

74012. 60-летие Лео Ивановского. Людекке (Dr. Ivanovszky 60 Jahre alt. Lüdecke). Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 16, 478 (нем.)

Л. Ивановский (род. 1896) — специалист и исследователь в области восков. Д. Т.

74013. 60-летие профессора Мишша. Бретшнейдер (Professor Mietzsch — 60 Jahre. Bretschneider H.), Österr. Chem.-Ztg., 1956, **57**, № 9—10, 125—126 (нем.)

Ф. Мишш (род. 1896) — исследователь в области химиотерапевтич. средств, руководитель химико-фармацевтич. н.-и. работ красочной ф-ки в Эберсфельде. Д. Т.

74014. 60-летие проф. Фрица Мишша.— (Prof. Dr. Fritz Mietzsch 60 Jahre.—), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 5, 142 (нем.)

74015. Герхард Домагк и химиотерапия. Эспер (Gerhard Domagk and chemotherapy. Oesper Ralph E.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 4, 188—191 (англ.)

Очерк жизни и научной деятельности Г. Домагка (род. 1895), проф. Мюнстерского ун-та, открывшего терапевтич. действие сульфонамидных препаратов. Б. Р.

74016. 60-летие Герхарда Домагка. Мель (Gerhard Domagk, Ritter der Friedensklasse des Ordens Pour le Mérite, Nobelpreisträger für Medizin 1939.— zum 60. Geburtstag. Mehl), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 20, 698—699 (нем.)

74017. Профессор Рене Фабр. Трюо (Le professeur René Fabre. Truhaut R.), Rev. gén. sci. pures et appl., 1956, **63**, № 5—6, 142—144 (франц.)

Биографические данные и краткие сведения о научной деятельности Р. Фабра (род. 1889), токсиколога, проф. фармацевтич. фак-та Парижского ун-та. Д. Т.

74018. Роль Московского университета в развитии химической технологии. Вольфкович С. И. Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 5, 137—144

Краткий историч. обзор. Д. Т.

74019. Достижения и задачи в области химии. Рипан (Realizări şi sarcini în domeniul chimiei. Ripan Raluca), Au. Acad. RPR, 1955, **4**, № 2, 57—68 (рум.)

О структуре и тематике Хим. ин-та филиала АН РНР в г. Клуже; анализ достигнутых успехов, а также условий дальнейшего развития. Г. В.

74020. Грейфсвальдский университет. Институт неорганической химии. Бер. Институт органической химии. Бейер. Институт физической химии. Вицман. Институт фармацевтической химии. Валентин. Фармакологический институт. Вельс. Институт физиологической химии. Хартман (Universität Greifswald. Institut für anorganische Chemie. Bähr. Institut für organische Chemie. Beyer H. Institut für physikalische Chemie. Witzmann H. Pharmazeutisch-chemisches Institut. Valentin J. Pharmakologisches Institut. Wels P. Physiologisch-chemisches. Institut. Hartmann), Wiss. Z. Univ. Greifswald. Math.-naturwiss. Reihe, 1953/1954, **3**, № 4/5, 316—318; 318—319; 320—321; 328; 337—338; 340 (нем.)

Отчеты о работах за 1953 г. Д. Т.

74021. Научно-исследовательская работа кафедры органической химии Варшавского университета в 1945—1955 гг. Тушко (Prace naukowo-badawcze Katedry Chemii Organicznej Universytetu Warszawskiego w latach 1945—1955. Tuszko W.), Przem. chem., 1956, **12**, № 6, 310—312 (польск.)

Библ. 17 назв.

74022. Учреждение Института физической химии Польской Академии наук. — Ж. Польской АН, 1956, **1**, № 1, 51

См. также РЖХим, 1956, 57126

74023. Фармацевтические журналы Всекитайского научного фармацевтического общества.— Аптеч. дело, 1956, **5**, № 4, 53—56

74024. Экзамены в Институте инженеров-химиков. Хоптон (The examination of the Institution of Chemical Engineers. Hopton G. U.), Trans. Inst. Chem. Engrs, 1954, **32**, № 4, xliv, xlvi, xlviii (англ.)

Характеристика и общее содержание новых (с 1956 г.) экзаменационных программ для лиц, желающих вступить в члены Ин-та. Д. Т.

74025. Инженер-химик в промышленности искусственных волокон. Киртон (The chemical engineer in the manmade fibre industry. Kearton C. F.), Trans. Inst. Chem. Engrs, 1954, **32**, № 4, 216—221 (англ.)

Сведения о самостоятельной инженерно-хим. секции (процессы и аппараты) в системе н.-и. организации компании Courtaulds Ltd (Ковентри, Англия): функции, структура, характер заданий, взаимоотношения с другими секциями, персонал и его обучение. Д. Т.

74026. О техническом персонале, требующемся при проектировании и сооружении химического промышленного предприятия. Холройд (Considerations of technical staff requirements in the evolution of an industrial chemical project. Holroyd R.), Trans. Inst. Chem. Engrs, 1954, **32**, № 4, 210—215 (англ.)

Рассматриваются стадии работы и профиль научного и инженерного персонала. Д. Т.

74027. Гражданская оборона и химик. Рапс (Civil Defence and the chemist. Rapps N. F.), J. Roy. Inst. Chem., 1954, **78**, Nov., 555—561 (англ.)

Общий обзор системы гражданской обороны в Англии и соображения об участии химиков. Д. Т.

74028. Техники-химики для промышленности. Файбел (Chemical technicians for industry. Fibel Lewis R.), Chem. and Engng News, 1954, **32**, № 28, 2792—2796 (англ.)

Рассматриваются потребность в техниках-химиках, их подготовка и использование в пром-сти США. Перечень учебных заведений, готовящих техников-химиков, сведения об учебных планах. И. Р.

74029. Профессиональное обучение квалифицированных рабочих для химической промышленности [ФНРЮ]. Нучич (Stručno vaspitavanje kvalifikovanih radnika za potrebe hemiske industrije. Nučič Albert), Tehnika, 1955, **10**, № 10, 1559—1563 (сербо-хорв.)

74030. Новые пути профессионального обучения в химии. Рихтер (Neue Wege der Berufsausbildung in der Chemie. Richter J.), Chem. Techn., 1954, **6**, № 4, 189—192 (нем.)

Излагаются основы проекта учебного плана $2^1/_2$-годичного курса обучения производственного персонала для хим. пром-сти ГДР. Д. Т.

74031. Изучение пивоварения в Лувенском университете. Де-Клерк (The study of brewing at the university of Louvain. De Clerck J.), Brewers Digest, 1955, **30**, № 12, 42—43, 61 (англ.)

Сведения о секции пивоварения агрономич. ин-та Лувенского ун-та (Бельгия). А. Е.

74032. Национальная программа кооперированных химических исследований студентов последнего курса. Кортелью, Кортелью (National cooperative undergraduate chemical research program. Cortelyou Ethaline, Cortelyou W. P.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 5, 267—269; 1955, **32**, № 6, 323—325; 1956, **33**, № 6, 294—296 (англ.)

Национальная программа (НП) организована Американским хим. о-вом в 1948 г. с целью стимулировать исследовательскую работу студентов и получить достоверные экспериментальные данные. НП заключается в том, что студентам двух или более учебных заведений поручается независимое проведение одной и той же работы; результаты сопоставляются, обобщаются и могут быть использованы в справочных изданиях. Приведены программы (темы) на 1954/55, 1955/56 и 1956/57 уч. г. Д.Т.

74033. Некоторые вопросы организации производственной практики по технологии лекарственных форм. Михайлова Г. С. Аптеч. дело, 1956, **5**, № 4, 34—36

74034. Избавиться от школярства в лабораторных занятиях по химии. Горб Т. Ф. Вестн. высш. школы, 1956, № 8, 61

Методическая статья. Д. Т.

74035. Опыт преподавания неорганической и аналитической химии [в ЛСГМИ]. Бресткин А. П. Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1956, **36**, 141—148

74036. О преподавании курсов биологической, физической, коллоидной и органической химии [в ЛСГМИ]. Недзвецкий С. В. Тр. Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-та, 1956, **36**, 137—140

74037. Еще одна форма таблицы периодической системы. Сандерсон (One more periodic table. Sanderson R. T.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 9, 481 (англ.)

Предлагаемая таблица отличается простотой и наглядностью в демонстрации электронной аналогии элементов и электронных различий. В больших периодах символы

элементов с достройкой предпоследнего слоя (ПС) обведены рамкой, а элементов с 18 электронами в ПС — пунктирной рамкой. А. С.

74038. **Закономерности в элементах главных подгрупп. «Правило спаренных электронов»** **Кондон** (Regularities among the representative elements: the «Paired electron rule». Condon F. E.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 12, 651—655 (англ.)
Методическая статья. И. З.

74039. **Лантанидное сжатие. Дуглас** (The lanthanide contraction. Douglas Bodie E.), J. Chem. Educ. 1954, **31**, № 11, 598—599 (англ.)
Методическая статья. Д. Т.

74040. **Определение понятия осмотического давления. Чайнард** (The definition of osmotic pressure. Chinard Francis P.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 2, 66—69 (англ.)
Методическая статья. В. Д.

74041. **О надежности расчетов, основанных на законе химического равновесия. Де-Форд** (The reliability of calculations based upon the law of chemical equilibrium. De Ford Donald D.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 9, 460—464 (англ.)
Обращается внимание на необходимость более подробного ознакомления студентов в курсе аналитич. химии с пределами применимости закона действия масс к практическим задачам анализа. И. Л.

74042. **Статистическое вычисление неопределимой погрешности по небольшому числу повторных определений. Джонсон** (Indeterminate error estimates from small groups of replicates. Johnson Ralph A.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 9, 465—468 (англ.)

74043. **Материальные балансы и уравнения окислительно-восстановительных реакций. Беннетт** (Material balances and redox equations. Benett George W.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 6, 324—325 (англ.)
Методическая статья. С. Ж.

74044. **Рациональное изображение кратных связей. Гиллис, Нелсон** (An unconventional representation of multiple bonds. Gillis, Richard G., Nelson Peter F.), J. Chem. Educ., 1954 **31**, № 10, 546—547 (англ.)
На основе опыта в преподавании органич. химии автор рекомендует для наглядности электронных представлений и их хим. смысла при изображении кратных связей обозначать σ-связь чертой, как обычно, а π-связь двумя точками над или под чертой; эффект сопряжения обозначается изогнутой стрелкой, направленной от электронной пары, изображенной двумя точками. Приведены примеры схем для различных случаев. А. С.

74045. **Стереоизомерия в курсе органической химии. Шрейбер** (Introducing stereoisomerism. Schreiber Kurt C.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 2, 83 (англ.)
Методическая статья. Д. Т.

74046. **Определение плотности газообразного кислорода. Фикерс** (Determination of the density of oxygen gas. Fiekers B. A.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 3, 139—140 (англ.)
Описан опыт для учебного практикума и для лекционной демонстрации. Д. Т.

74047. **Диск — указатель для химических соединений. Хуан Чжэнь-хуа** (化學檢索盤・黃髲華), 科學畫報, Кэсюэ хуабао, 1954, № 1, 34—35 (кит.)
Описана конструкция пособия, рекомендуемого для начинающих изучение химии. Д. Т.

74048. **Новый мостик для кондуктометрического титрования. Свек** (A new bridge circuit for conductometric titrations. Svec Harry J.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 4, 193—194 (англ.)
Описан применяемый в учебном практикуме мостик простой, удобной и дешевой конструкции (вместо мостика Уитстона). Ю. В.

74049. **Таблица логарифмов для решения задач на вычисление pH. Кондон** (A log table for pH problems. Condon Francis E.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 6, 323 (англ.)
Предлагается легко запоминающаяся таблица, пригодная для вычисления pH по концентрации ионов гидроксония и обратно. Указывается, что при этом ошибка всегда меньше 0,03, обычно меньше 0,02; экспериментальное определение pH редко имеет бо́льшую точность. А. С.

74050. **Улучшенная и более дешевая вода для лабораторных нужд. Диккинсон** (Better laboratory water for less. Dickinson Joseph E.), School Sci. and Math., 1954, **54**, № 9, 748—755 (англ.)
Элементарные сведения о ионитной очистке воды; рекомендации в отношении установок, наиболее пригодных для учебных лабораторий. И. Р.

74051 К. **Развитие химии. Мейер, Ольмер. Перев. с франц.** (Razvoj hemije. Mejer F., Olmer L. Ž. Prev. s franc. Sarajevo, «Narodna prosvjeta», 1955, 124 str.) (сербо-хорв.)

74052 К. **Лавуазье. Теоретик и экспериментатор. Дома** (Lavoisier, théoricien et expérimentateur. Daumas Maurice, Paris, Presses univ. France, 1955, 183 p., 700 fr.) (франц.)

74053 К. **Юбилейный сборник, посвященный Г. Штаудингеру. К 75-летию со дня рождения. Ред. Хуземан, Керн, Шульц** (Staudinger — Festband. (Hermann Staudinger, dem Begründer d. makromolekularen Chemie, zum 75. Geburtstag am 23. März 1956). Hrsg. Husemann E., Kern Werner, Schulz G. V. Heidelberg, Dr. Hüthig; Basel, Wepf, 1956, VII, 527 S., ill., 51.— DM) (нем.)

74054 К. **Марцелл Ненцкий. Биографические и библиографические материалы. Швейцерова, Грошинская** (Marceli Nencki. Materiały biograficzne i bibliograficzne. Szwejcerowa Aniela, Groszyńska Jadwiga, Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 261, 2 nlb. s., il., 37,40 zł.) (польск.)

74055 К. **Химия на службе человека. Буянов А. Ф. Перев. с русс.** (A kémia az emberszolga latában. Bujanov A. F., Oroszbol ford. Budapest, Nepszava, 1956, 216 l., 10 ft.) (венг.)

74056 К. **Элементарное введение в химию. Часть 3. Органическая химия. Туст** (Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. T. 3. Einblick in die organische Chemie. Tust Paul. Wiesbaden, Steiner, 1955, XV, 348 S., DM 14.—) (нем.)

74057 К. **Органический синтез в промышленности. Пособие для учителей. Угрюмов П. Г.** М., Учпедгиз, 1955, 288 стр., с илл. 5 р. 65 к.

74058 К. **Современная наука. Для студентов I курса, изучающих физику и химию. Таскер, Каллен** (Modern science for first year physics and chemistry students. Tasker T., Cullen M. W. A. Sydney. Angus and Robertson, 1955, vi, 138, [2] pp., ill., 9sh. 6d.) (англ.)

74059 К. **Неорганическая химия. Учебник для I курса четырехгодичных хозяйственных школ. Изд. 2-е. Вокалек, Прошек** (Anorganická chemié. Učební text pro 1. ročník hospodářských škol (čtyřleté studium). 2. vyd. Vokálek Jaroslav, Prošek Miloš. Praha, SPN, 1956, 174, [1] s., il., 7,50 Kčs) (чеш.)

74060 К. **Химия. Для VII класса. Изд. 9-е. Левицкий.** (Chemia. Dla kl. 7. Wyd. 9. Lewicki Władysław. Warszawa, Państw. Zakł. Wydawn. Szkol., 1956, 87, 1 nlb. s., il., 1.35 zł.) (польск.)

74061 К. **Химия для IX класса общеобразовательной школы. Соторник, Вурм, Паук** (Chemie pro devátý postupný ročník škol všeobecně vzdělávacích.

3. vyd. Zprac. Sotorník Vladimír., Vurm Vladimír, Pauk František. Praha, SPN, 1956, 168, (19) s., il., 6, 60 Kčs) (чеш.)

74062 К. Общая химия. Часть 3. Изд. 4-е испр. Пребендовский (Chemia ogólna. Cz. 3. Wyd. 4 popr. Prebendowski Stanisław. Warszawa, Państw. Zakł. Wydawn. Lekars., 1956, 282 s., il., 15.50 zł.— Tekst maszynopis powiel.) (польск.)

74063 К. Учебник физической химии. Для техникумов. Федулов И. Ф., Киреев В. А. 4-е изд., 1954; 5-е изд. стереотип , 1955. М., Госхимиздат, 488 стр. с илл. 9 р. 85 к.

74064 Д. Вопросы методики повторения химии в средней школе. Величко А. Е. Автореф. дисс. канд. пед. н. Н.-и. ин-т методов обучения. Акад. пед. наук РСФСР, М., 1956

74065 Д. Методы проверки умений и навыков по химии в средней школе. Харью А. П., Автореф. дисс. канд. пед. н. Ленингр. гос. пед. ин-т, Л., 1956

74066 Д. Обучение химическому языку в VII классе средней школы. Тюрина А. М. Автореф. дисс. канд. пед. н. Н.-и. ин-т методов обучения Акад. пед. наук РСФСР, М., 1956

См. также: Методы статистич. исследования в химич. технол. 75499. Периодич. система 74102. Систематика атомных ядер 74071. Номенклатура соединений: неорганич. 74614; органич. 74798. Классификация углей 75876, 75877. Институты, лабор. 74613, 75496. История: синтетич. красителей 76089; технологии жиров 76534. Ассоциации: керамика 75718. Конференции: применение мечен. атомов 74324; неорганич. химия 74612; макромолек. химия 75091; хим. пром-сть 75495; газификация углей 75896; сахарное произ-во 76573, 76576; массопередача 77017; фитонциды 21686Бх; биохимия 21687—21689Бх. Уч. лит-ра: физич. химия 74070, 74091, 74092, 74165; неорганич. химия 74675, 74676; органич. химия 74799—74804; технол. спирта 76670; биохимия 21756—21758Бх, 21765Бх, 21766Бх. Справочники: микрохимич. методы 74326; органич. химия 74805, 74806.

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

74067. Журнал Польской Академии наук. Варшава, Ossolineum (Изд-во Польской АН)

Ежеквартальный журнал. Выходит с 1956 г. Информация о деятельности Польской АН и ее научных учреждений; вопросы развития и проблемы польской науки и ее отдельных областей; вопросы развития научной жизни в Польше; актуальная научная информация. (Сокращенное название в РЖ — Ж. Польской АН). Д. Т.

74068. Chemia analityczna (Аналитическая химия) (Politechn. Warszawska, Katedra Chem. Nieorgan., Warszawa) (польск.)

Подписная плата — 20 зл. на квартал. В журнале будут помещаться реферативные статьи, оригинальные работы, лабораторные заметки, хроника деятельности Аналитич. комиссии Комитета хим. наук Польской АН и библиография аналитич. работ, публикуемых в польских журналах. Сокращенное название в РЖ — Chem. analityczna). Д. Т.

74069. Journal of the Textile machinery society of Japan (Журнал Японского общества по текстильным машинам) (англ.)

Выходит с 1955 г. (№ 1 — март, № 2 — ноябрь). Английское издание одноименного ежемесячного японского журнала; помещает переводы статей из основного журнала, представляющие общий интерес. Тематика: все текстильные волокна и все стадии текстильной обработки. Цена за номер 10 шилл. Издатель — указанное общество, Осака, 28, 2-Bancho, Namba Shinchi, Minami-ku. (Сокращ. название в РЖ — J. Text. machinery Soc. Japan). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

74070 К. Курс физической химии. (Для хим. специальностей вузов). Киреев В. А. М., Госхимиздат, 1955, 832 стр., илл., 18 р. 40 к.

См. также: Обзоры 73968, 73969

АТОМНОЕ ЯДРО

74071. Ядерные оболочки и систематика атомных ядер. Савич А. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, № 3, 501—510

Модель ядерных оболочек, предложенная Майер (Mayer M. G., Phys. Rev., 1950, 78, 16), не объясняет хорошо известных магич. чисел 28, 50, 82, 126. Автор предполагает, что в ряде ядер может быть энергетически выгодно непоследовательное заполнение оболочек. На основании этого предположения дается систематика спинов и магнитных моментов основных и метастабильных уровней ядер с нечетным A. Магич. числа характеризуются парами n_+ и n_-, где n_+ означает число первых, последовательно заполненных оболочек, а n_- — кол-во заполненных оболочек после одной пропущенной оболочки. К подоболочкам относятся энергетически менее выгодные конфигурации с $n_- > n_+$. Магич. числа делятся на три группы с ($n_- = 0$): 2, 8, 20, 40, 70, 112; с ($n_- = 1$): 14, 28, 50, 82, 126; ($n_- = 2$): 58, 92, 138 и 148 с $n_- = 3$. Модель объясняет особую устойчивость изотопов с заполненными протонными и нейтронными оболочками. На основании модели обсуждаются эксперименты по β-распаду легких ядер с нечетным A. Г. С.

74072. Влияние конечного размера ядер на образование электронных пар. Берхоп (The effect of finite nuclear size on electron pair production. Burhop E. H. S.), Proc. Phys. Soc., 1956, A69, № 2, 135—140 (англ.)

Изучено влияние конечного размера ядра на рождение пар. Используется борновское приближение. Вычислено энергетич. и угловое распределение электронов, возникающих при рождении пар падающими квантами, в предположении трех форм распределения электрич. заряда в ядрах: $\rho = \rho_0$; $r < R$; $\rho = 0$; $r > R$; $R = 1{,}20 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ *см*; равномерно заряженная сферич. оболочка с $R = 0{,}924 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ *см*; $\rho = \rho_0$; $r < R$; $\rho = \rho_0 \exp\{-(r - R)/R_0\}$ $r > R$; $R = 0{,}995 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ *см* $R_0/R = 1{,}7$. Влияние распределения заряда с конечным радиусом является большим для пар, возникающих под большими углами под действием квантов с энергией выше 20 *Мэв*. Для различных распределений ожидается очень малое различие. Р. Ф.

74073. Неупругое рассеяние ротационным возбуждением. Хаякава, Йосида (Inelastic scattering by rotational excitation. Hayakawa Satio, Yoshida Shiro), Proc. Phys. Soc., 1955, A68, № 7, 656—660 (англ.)

Коллективная модель ядра, предложенная в работе (Bohr A., K. Danske Vidensk. Selsk. Mat. Fys., 1952, 26, 14), хорошо описывает возбуждение уровней энергии,

связанных с вращением поверхности ядра. Вращательные уровни изучались методом электромагнитного излучения и кулоновского возбуждения. В настоящей работе исследован случай возбуждения ядра на первый возбужденный вращательный уровень. Найдено сечение неупругого рассеяния на деформированном ядре. Для сравнения с экспериментом для случаев рассеяния на Fe^{56}, Co^{59}, Mn^{55} нейтронов с E от 0,85 до 2,5 *Мэв* предполагается, что радиус ядра $R = 1{,}4 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ *см*. В рассуждениях не учтено образование составного ядра. Г. С.

74074. Ход изменения энергии связи. Фиш (Der Verlauf der Bindungsenergie. Fisch A.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 341—343 (нем.)

Приведена таблица уд. энергий связи на одну частицу естественной последовательности ядер. Уд. энергии связи ядер E_B / P вычислены из последних масс — спектрометрических эксперим. данных. Общий ход первой части зависимости E_B/P от Z для легких ядер представляется параболой. Кривая E_B / P между $Z = 28$ и областью тяжелых ядер разрывна и состоит из четырех частей. Из результатов следует, что энергия деления U равна ~ 250 *Мэв*. В. К.

74075. Энергетические уровни Be^9. Ли, Инглис (Energy levels in Be^9. Lee L. L. Jr, Inglis D. R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 96—98 (англ.)

α-Частицы в реакции B^{11} (d, α) Be^9 исследовались с помощью магнитного спектрометра. Полученные результаты подтверждают существование довольно широких возбужденных уровней ядра Be^9 с E 1,75 и 3,02 *Мэв*. Соответствующие им максимумы при регистрации α-частиц под углом 90° почти незаметны и таким путем можно обнаружить лишь хорошо известное состояние с E 2,43 *Мэв*. Найдены дополнительные группы α-частиц с E $3{,}21 \pm 0{,}03$ и $3{,}10 \pm 0{,}03$ *Мэв*, наблюдаемые под углами 90 и 101° соответственно. И. В.

74076. Определение верхней границы β-спектра по поглощению в золоте (метод Ферро). Робине, Винан, Гебен (Détermination de l'énergie maximum des spectres β par la méthode d'absorption par l'or (méthode de Ferro). Robinet Y., m-lle, Winand L., Guében G.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1955, **24**, № 11-12, 313—325 (франц.)

Снятие кривых поглощения β-лучей P^{32} в Al, Cu, Ag и Au показало, что из всех методов определения верхней границы β-спектра, основанных на экспоненциальном поглощении β-лучей (при малых толщинах поглотителя), наиболее точным является метод Ферро (РЖФиз, 1955, 18541), применявшего Au в качестве поглотителя. Показано, что при исследовании сложного спектра Dy^{165} метод Ферро дает гораздо более точные результаты, чем метод Фезера (Feather N., Proc. Cambridge Philos. Soc., 1938, **34**, 599). Р. Ф.

74077. Спектр внутреннего торможения. Коэн, Офер (Spectrum of internal bremsstrahlung from Cr^{51}. Cohen S. G., Ofer S.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 3, 856—858 (англ.)

Сообщаются результаты измерения спектра квантов внутреннего торможения, возникающих при K-захвате электрона Cr^{51} с переходом в основное состояние V^{51}. Д. Г.

74078. Первые возбужденные состояния Mn^{55}. Бернстейн, Льюис (First excited state of Mn^{55}. Bernstein E. M., Lewis H. W.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 5, 1367—1368 (англ.)

Изучено первое возбужденное состояние Mn^{55} с E 128 *кэв*, наблюдаемое в р-циях Mn^{55} (pp') Mn^{55*} и Mn^{55} (nn') Mn^{55*}. Показано, что возбуждение относится к типу $E2$, а распад к типу $M1$. Найден спин и четность состояния, согласующиеся с предположением, что рассматриваемое состояние принадлежит к вращательному спектру. Г. С.

74079. Схема распада Ga^{72}. Краусхар, Брун, Мейерхоф (Decay scheme of gallium-72. Kraushaar J. J., Brun E., Meyerhof W. E.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 139—147 (англ.)

С помощью сцинтилляционных спектрометров и метода совпадений исследован распад Ga^{72}. Найдены уровни Ga^{72} с E 0,69; 0,84; 1,46; 1,73; 2,06; 2,39; 2,51; 2,82; 3,04; 3,32 и 3,34 *Мэв*. Изомерное 0,3 μ сек. состояние есть первое возбужденное состояние с E 0,69 *Мэв*. Приведена схема распада. Р. Ф.

74080. Об энергетическом распределении и вероятности испускания внутреннего тормозного излучения в Ge^{71}. Бизи, Джерманьоли, Цаппа, Циммер (On the energy distribution and the emission probability of internal bremsstrahlung in $^{71}_{32}Ge$. Bisi A., Germagnoli E., Zappa L., Zimmer E.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 2, 290—300 (англ.; рез. итал.)

С помощью сцинтилляционного спектрометра исследован спектр тормозного γ-излучения, возникающего при захвате орбитальных электронов в Ge^{71}_{32}. Отношение полного числа квантов тормозного излучения к числу K-захватов в интервале энергии от 70 *кэв* до верхнего предела $E_{(макс.)}$ равно $(2{,}3 \pm 5) \cdot 10^{-5}$, что также находится в удовлетворительном согласии с теоретич. значением. $T_{1/2}$ Ge^{71} равен $12{,}5 \pm 0{,}1$ дня. Авторы связывают тормозное излучение исключительно с K-захватом. Схема распада обсуждается с точки зрения модели ядерных оболочек. В. Х.

74081. О существовании различия в удержании изомеров, $Br^{80}{}_{35}$, образуемых в результате радиационного захвата нейтронов. Капрон, Жийи (Sur l'existence d'une différence dans la rétention des isomères nucléaires du $^{80}_{35}Br$ à la suite de la capture radiative de neutrons. Capron P. C., Gilly L., J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 6, 505—509 (франц.)

Измерялось удержание в составе молекул изомеров Br с $T_{1/2}$ 18 мин. и 4,4 часа, образующихся при облучении нейтронами органич. молекул, содержащих Br. В предыдущей работе Капрона и др. (Capron P., Crèvecoeur E., J. Chem. Phys., 1952, **49**, 29) было найдено, что значения удержания различны для обоих изомеров. В работе показано, что при облучении в течение 20 мин. медленными нейтронами или в течение 180 мин. быстрыми нейтронами значения удержаний для обоих изомеров оказались равными, однако они оказались различными в случаях облучения в течение 180 мин. медленными нейтронами и в течение 20 мин. быстрыми. И. Л.

74082. Период полураспада Sn^{127}. Карминатти, Фраэнс, Радичелла, Родригес (Die Halbwertszeit von Sn-127. Carminatti H., Fraenz I., Radicella R., Rodriguez J.), Z. Naturforsch. 1956, **11a**, № 5, 419—420 (нем.)

В работе дается новое значение $T_{1/2}$ Sn^{127}. Sn^{127} образуется при распаде Те по р-ции (n, α). Найдены два изомера Sn^{125} с $T_{1/2}$ 9 мин. и 9,4 дня. $T_{1/2}$ Sn^{127} найден равным 123 ± 3 мин. Измерение ведется с помощью люминесцентного счетчика и простого дискриминатора. Г. С.

74083. Измерение эффективного числа вторичных нейтронов урана-233, урана-235 и плутония-239 в области тепловых энергий нейтронов. Алиханов А. И., Владимирский В. В., Никитин С. Я. В сб.: Физические исследования. М., Изд-во АН СССР, 1955, 199—207

Для изотопов U^{233}, U^{235} и Pu^{239} измерялось среднее число вторичных нейтронов, испускаемых на один акт захвата $(\nu_{(эфф.)})$. Вычисления производились по ф-ле

$\nu_{(эфф.)} = \mu(1 + \sigma_B N_B/\sigma_1 N_1)$, где $\sigma_1 N_1$ — общее сечение вводимого в реактор делящегося в-ва, $\sigma_B N_B$ — сечение бора, компенсирующего рост реактивности, $\mu = \text{const}$. Опыты производились для разных μ. Значения $\nu_{(эфф.)}$ оказались равными: 2,36 для U^{233}, 2,12 для U^{235}, 2,03 для Pu^{239}. Л. М.

74084. **Новый изотоп беркелия. Хьюлет** (New isotope of berkelium. Hulet E. K.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 182 (англ.)

Новый изотоп Bk^{248}, полученный бомбардировкой Cm ионами He с *E* 25 *Мэв*. Изотоп имеет $T_{1/2}$ 23 ± 5 час. Г. С.

74085. **γ-Излучение реакции D(p, γ)He³. Гриффитс, Уоррен** (The gamma radiation from the reaction D(p, γ)³He. Griffiths G. M., Warren J. B.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 9, 781—792 (англ.)

В результате измерения энергии γ-излучения р-ции $D(p, \gamma)He^3$ с помощью сцинтилляционного счетчика значение *Q* этой р-ции найдено равным 5,50 ± 0,3 *Мэв*. Приведено угловое распределение γ-лучей для различных E_p. Измеренная с помощью тонкой мишени зависимость относительного выхода γ-лучей от энергии протонов согласуется с ф-лой Фаулера и др. (Fowler W. A., Lauritsen C. C., Tollestrup A. V., Phys. Rev., 1949, **76**, 1767). При $E_p = 1,0$ *Мэв* абс. сечение р-ции найдено равным $4 \cdot 10^{-3}$ *мбарн* ± 50%. И. В.

74086. **Исследование γ-переходов в реакции $Ne^{20}(d,p)Ne^{21*} \to (\gamma)Ne^{21}$. Городецкий, Мюллер, Пор** (Determination des transitions γ dans la réaction $^{20}Ne(d, p)^{21}Ne^* \to (\gamma)^{21}Ne$. Gorodetzky Serge, Muller Théo, Port Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1281—1284 (франц.)

С помощью быстро-медленной схемы совпадений исследовались γ-лучи, сопровождающие группы протонов в р-ции $Ne^{20}(d, p)Ne^{21}$, идущей под действием дейтронов с *E* 1,13 *Мэв*. Протоны и γ-кванты регистрировались люминесцентными счетчиками (кристаллы KJ(Tl) и NaJ(Tl). Найденные γ-линии с *E* 0,35; 1,05; 1,42 и 2,78 *Мэв* относятся к Ne^{21}. По оценке авторов, незаметными могли оказаться линии с интенсивностью ~20%. Предложена схема каскадных γ-переходов Ne^{21}. Н. П.

74087. **Энергетические уровни F^{19}, определяемые по р-ции $O^{18}(d, n)F^{19}$. Харлоу, Марион, Чапман, Боннер** (Energy levels in F^{19} from a study of the $O^{18}(d, n)F^{19}$ reaction. Harlow M. V., Marion J. B., Chapman R. A., Bonner T. W.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 214—215 (англ.)

Методом измерения отношения числа нейтронов двух энергетич. групп изучалась р-ция $O^{18}(d,n)F^{19}$. Изучались энергетич. уровни F^{19} в области энергий возбуждения от 6,1 до 9,8 *Мэв*. Идентифицированы уровни 6,184 и 6,48 *Мэв*. Сечение р-ции $O^{18}(d, n)$ для E_d от 0,2 до 4,6 *Мэв* измерялось путем сравнения ее выхода с выходом р-ции $O^{16}(d, n)$, сечение которой известно. Р. Ф.

74088. **Улучшение метода совпадений, примененного для эталонирования радиоактивных источников активностью 5—50 *μкюри*. Вуччино** (Amélioration de la méthode des coincidences appliquée à l'étalonnage de l'intensité radioactive mesure de sources comprises entre 5 et 50μ C. Vuccino Simone, m-me), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 57—59 (франц.)

Применение Г.—М.-счетчиков ограничивает использование метода βγ-совпадений, позволяя определить абсолютную интенсивность лишь для очень слабых радиоактивных источников. Область применения метода может быть распространена на измерение источников интенсивностью от 5 до 50 *μкюри*. С этой целью использована схема гашения разрядов в Г.—М.-счетчике, которая позволяет на порядок увеличить загрузку Г.—М.-счетчиков и резко сократить длительность импульсов. Использование этой схемы гашения позволяет применить устройство для счета совпадений с $\tau \geqslant 3 \cdot 10^{-7}$ сек. (в качестве детектора γ-излучения использован люминесцентный счетчик с NaJ(Tl)). Приведены результаты измерения интенсивности Au^{198}, Se^{46}, Na^{24}, K^{42} и Co^{60}. Интенсивности последних трех источников определены также путем измерения γγ-совпадений. И. Л.

74089. **Эксперименты по фотораспаду, проведенные с помощью ядерных эмульсий. Титтертон** (Photodisintegration experiments with nuclear emulsions. Titterton E. W.), Progr. Nuclear Phys., vol. 4, London — New York, 1955, 1—55 (англ.)

74090. **Принципы ускорения заряженных частиц. Векслер В. И.**, Атом. энергия, 1956, № 1, 75—82

74091 К. **Лекции по теории атомного ядра. Ландау Л., Смородинский Я. М.**, Гостехиздат, 1955, 140 стр., 5 р. 70 к.

74092 К. **Элементарные задачи по атомной физике и ядерной химии с таблицами и решениями. Шарль** (Problèmes élémentaires de physique atomique et de chimie nucléaire, avec tableaux et solutions. Charles Victor i n.Paris, Gauthier-Villars, 1955, 147 p., 900 fr.) (франц.)

74093 К. **Физика ядерного излучения. Лэпп Р. Э., Эндрюс Г. Л.** Перев. с англ. М., Воениздат, 1956, 436 стр., илл., 11 руб.

74094 К. **Ядерная энергия. Освобождение и использование. Намиас М.** Перев. с франц. М., Изд-во ин. лит., 1955, 296 стр., илл., 1 р. 80 к.

74095. **Бета-спектр V^{48} и Rb^{86}. Киллион** (Beta spectra of vanadium-48 and rubidium-86. Killion Lawrence Eugene. Doct. diss., Washington Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 858—859 (англ.)

Изучался β-распад V^{48} и Rd^{86}. Найдены группы β-излучения с *E* 1,767, 0,832 и 0,684 *Мэв*. Для этих переходов найден $T_{1/2}$ Г. С.

См. также: Ядерная аппаратура 75447, 75448, 75453. Радиоактивные изотопы 74315—74316

АТОМ

74096. **Релятивистская модель атома Томаса — Ферми. Гилварри** (Relativistic Thomas — Fermi atom model. Gilvarry J. J.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 1, 71—72 (англ.)

Показано, что релятивистское ур-ние Томаса — Ферми, полученное с помощью плотности состояний, вычисленной по волновому ур-нию Дирака с центрально-симметричным потенциалом (Rudkjøbling M., Kgl. danske videnskab. selskab. Mat.-fys. medd., 1952, **27**, № 5), не содержит расходимостей обычного релятивистского ур-ния Томаса — Ферми. Автор указывает, что это ур-ние, ввиду малости спин-орбитального взаимодействия, может быть решено методом теории возмущений, исходя из решения φ обычного ур-ния Томаса — Ферми. Дифференциальные ур-ния теории возмущений решаются аналитически (в квадратурах от φ). С помощью распределения Рудкоблинга, как указывает автор, можно получить релятивистский аналог ур-ния Гельмана, куда входит зависимость электронной плотности от углового момента. А. З.

74097. **Аппроксимация функции Томаса—Ферми. Бухдаль** (Über Approximationen der Thomas-Fermi-Funktion. Buchdahl H. A.), Ann. Phys., 1956, **17**, № 4-5, 238—241 (нем.)

Приводятся результаты подбора простых функций типа $\bar{y} = 1/(1 + ax)(1 + bx)(1 + cx)$, аппроксимирующих

решение ур-ния Томаса — Ферми $y'' = x^{-1/2}y^{3/2}$. Предлагаются четыре функции, удовлетворяющие граничным условиям, наложенным на решение: $y(0) = 1$; $y(\infty) = 0$; $\bar{y}_{(1)} = [(1 + 0{,}02966\,x) \cdot (1 + 0{,}4839\,x)^2]^{-1}$; $\bar{y}_{(2)} = [(1 + 1{,}0738\,x)\cdot(1 + 0{,}08042\,x)^2]^{-1}$; $\bar{y}_{(3)} = (1 + 0301978\,x) \cdot (1 + 0{,}1962\,x)\cdot(1 + 0{,}8900\,x)]^{-1}$; $\bar{y}_{(4)} = (1 + 0{,}05727\,x)\cdot(1 + 0{,}1536\,x)\cdot(1 + 0{,}9288\,x)]^{-1}$. Константы функций $\bar{y}_{(1)}$, $\bar{y}_{(2)}$, $\bar{y}_{(3)}$ находились из требования правильной аппроксимации асимптотики $y \approx 144 / x^3$ и условия $I \equiv \int_0^\infty x^{1/2}y^{3/2}dx = 1$. Константы $\bar{y}_{(4)}$ подбирались из сравнения значений $\bar{y}_{(4)}$ и численных значений y в трех точках: $x = 1$, $x = 7{,}50$ и $x = 15$. При этом $\bar{y}_{(4)}$ в асимптотике ведет себя как $122{,}4 / x^3$. Для всех четырех функций приводятся таблицы значений в интервале x от 0 до $x = 100$ (шаг изменения Δx неравномерный); для сравнения в тех же таблицах даны значения функции y, полученные путем численного интегрирования ур-ния.

Д. Г.

74098. **Учет корреляции электронов в уравнениях Хартри — Фока. Г о м б а ш** (Erweiterung der Hartree — Fockschen Gleichungen durch die Korrelation der Elektronen. G o m b á s P.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1954, **4**, № 2, 187—188 (нем.).

В ур-ниях Хартри — Фока для валентных электронов произведен учет корреляции валентных электронов и электронов остова путем введения эффективного потенциала V_W. Потенциал определяется как производная по плотности электронного газа от энергии обменного взаимодействия электронов. Для оценки эффекта используется полученная Вигнером зависимость обменной энергии свободного электрон. газа от плотности $W = -[a_1 e\rho^{1/3}/(\rho^{1/3} + a_2)]\,\rho$, где $a_1 = 0{,}05647\,(e / a_0)$ и $a_2 = 0{,}1216\,(1 / a_0)$, a_0 — радиус Бора атома водорода. Отмечается, что поскольку поправка к энергии на корреляцию электронов мала, то она может быть найдена в первом порядке теории возмущений. Расчет, проверенный для щел. элементов, дал поправку, равную — 0,2 *эв*, правильную по порядку величины.

Д. Г.

74099. **Данные по атомному форм-фактору: расчет и обзор. Н е л м с, О п п е н х е й м** (Data on the atomic form factor: computation and survey. N e l m s A n n T., O p p e n h e i m I r w i n), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 1, 53—62 (англ.)

Рассчитан форм-фактор для атомов C, O, Fe, As, Hg. Благодаря широкому интервалу Z результаты дают возможность интерполировать на промежуточные данные, что и выполнено авторами. В расчете использовано распределение электронного заряда $Z_p = (r)$, полученное Фрееманом с помощью волновых функций Хартри — Фока с учетом обмена (РЖХим, 1954, 40864). Обменные факторы составляют $\sim 3\%$. Релятивистские эффекты не учитывались, так что результаты пригодны при передачах импульса $k \leqslant 0{,}5\,mc$, где m — масса электрона. При расчете $Z_p(r)$ представлен аналитич. функцией в виде ряда $\exp(-\alpha r)\sum_{i=1}^{n} a_i r^i$, в котором коэфф. подобраны согласно численным данным. Ограничение по $n\,(n \leqslant 5)$ вполне достаточно. Результаты расчета сравниваются с расчетами других авторов. При больших Z они близки к результатам, полученным по модели Томаса — Ферми, при малых Z — к модели оболочек, а при малых углах — к борновскому приближению. При малых углах авторы установили связь атомного форм-фактора $f(k)$ с диамагнитной восприимчивостью χ: $f(k) = Z + (k^2/_6)\,1{,}25 \cdot 10^6 a_0^2(-\chi)$. Эта связь хорошо удовлетворяет эксперим. данным. Косвенная проверка показывает, что данные расчета авторов лучше других согласуются с экспериментальными. Прямое сравнение произведено для рассеяния фотонов с энергией 0,411 *Мэв*. Отклонения укладываются в 1%, однако при больших $k\,(k > mc / 6)$ расхождение несколько больше, что связано с релятивистским эффектом, не учтенным авторами.

А. З.

74100. **Радиационная поправка четвертого порядка к атомным энергетическим уровням. II. М и л с, К р о л л** (Fourth-order radiative corrections to atomic energy levels. II. M i l l s R o b e r t L., K r o l l N o r m a n M.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 5, 1489—1500 (англ.)

По методу, развитому ранее (РЖФиз, 1954, 6914), для поправок 2-го порядка авторы рассматривают радиационные поправки 4-го порядка к уровням водородоподобных атомов. Сюда включены все поправки на собственную энергию, поправки к рассеянию, перенормировочные. Авторы дают упрощенный метод вычисления интегралов матричных элементов, построенных по обычным диаграммам Фейнмана. Часть I см. РЖХим, 1954, 33721.

А. З.

74101. **Многоконфигурационное приближение в случае атомов типа лития. Ю ц и с А. П., Б а т а р у н а с И. В., К а в е ц к и с В. И.**, Lietuvos TSR mokslų akad. darbai, Тр. АН ЛитССР, 1956, **Б2**, 3—10 (рез. лит.)

Исходя из модели двухэлектронных состояний, предложен способ построения волновой функции всего атома в многоконфигурационном приближении, при котором отказываемся от обязательного равенства между собой радиальных одноэлектронных волновых функций с одинаковыми наборами значений основного и орбитального квантовых чисел. Этим способом трехконфигурационное приближение при помощи аналитич. водородоподобных одноэлектронных волновых функций применено к двум низшим конфигурациям четырех атомов типа лития. В случае атома лития использованы также волновые функции самосогласованного поля Фока. Резюме автора.

74102. **Периодическая система и электронные конфигурации элементов. С у г а т х а н, М е н о н** (Periodic classification and electronic configuration of elements. S u g a t h a n K. K., M e n o n T. C. K.), Current Sci., 1956, **25**, № 3, 85 (англ.)

Предлагается новое расположение элементов периодич. системы. За основу построения взяты электронные конфигурации основных состояний.

Н. Я.

74103. **Измерение поляризуемости атомов металлов с помощью электронного микроскопа. Л и п а к, Д р е к с л е р** (Messung der Polarisierbarkeiten von Metallatomen mit dem Feldelektronenmikroskop. L i e p a c k H., D r e c h s l e r M.,), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 3, 52—53 (нем.)

Сообщаются результаты измерений поляризуемости атомов металлов Ni, Cu, Mo, W, Ta и Ba, проведенных методом, развитым ранее (Drechsler M., Müller E. W., Z. Phys., 1952, **132**, 195). Описывается принципиальная схема метода. Атомный пучок исследуемого элемента из тепловой «пушки» направляется на вольфрамовое острие, находящееся под большим потенциалом относительно источника (градиент поля $\sim 3\cdot10^7$—$6\cdot10^7$—*в/см*). Вследствие взаимодействия неоднородного электрич. поля с наведенным дипольным моментом атома, траектория последнего искривляется. Изучение распределения нанесенного таким образом слоя металла позволяет определить поляризуемость атома элемента. Приведена рабочая ф-ла, связывающая поляризуемость с рядом измеряемых на опыте параметров, и результаты измерений сведены в таблицу. Указывается, что использованный метод позволяет измерять поляризуемость атома металла с ошибкой до 20%.

Д. Г.

74104. **Метод экспериментального определения вероятностей перехода. Э б е р х а г е н** (Eine Methode zur experimentellen Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten. E b e r h a g e n A.), Z. Phys., 1955, **143**, № 4, 392—411 (нем.)

Предлагается метод эксперим. измерения вероятности радиационного перехода атома A_{nm}, определяющей интенсивность I_{nm} излучения N-атомов, находящихся в 1 $см^3$ при т-ре T: $I_{nm} = (1/4\pi)\, g_m A_{nm} (N / Z(T)) \times \times h\nu_{nm} \exp(-\varepsilon_m / kT)$ (1). Метод основан на измерении интенсивностей двух различных переходов одного атома со значительно отличающимися энергиями начального состояния. При этом находится отношение вероятностей $g_2 A_2 / g_1 A_1$, если известна т-ра источника. Последняя определяется по известному отношению вероятностей A_1 / A_2 для какого-либо атома, заранее найденному в другом опыте. Абс. значение величины A_{nm} может быть найдено из данных такого эксперимента, если известно одно из значений и отношение этих величин. Для определения абс. значения A_{nm}-величин рассматривается процесс излучения атома, находящегося в условиях стационарно горящей вольтовой дуги. В этом случае ур-ние состояния, найденное Саха (Saha M. N., Z. Phys., 1921, **6**, 40), и ур-ние (1) позволяют связать величину A_{nm} с рядом величин, непосредственно измеряемых на опыте. Полагается, что $N_{(\text{ион.})} = N_э$ (число электронов); тогда при определении $N_{(\text{нейтр.})}$ из (1) и $N_э$ через плотность тока $j(r)$ или полный ток I в дуге для A_{nm} найдено $A_{nm} = (CE / I g_m^{1/2} (h\nu_{nm})^{1/2}) \int_0^R \lambda_e T^{-1/2} [Z(T) F(T) \times \times I(r) \exp(\varepsilon_m / kT)]^{1/2} \cdot r dr$, где C — константа, T — т-ра дуги, $Z(T)$ — стат-сумма ионных состояний, $I(r)$ — интенсивность излучения атомов объема, находящегося вблизи точек с радиусом r в поперечном сечении дуги, λ — длина свободного пробега электрона, E — напряженность электрич. поля в дуге. Предлагаемый метод использовался для измерения величин ряда радиационных переходов атома Sr. Подробно рассматриваются возможные источники ошибок определения. Точность метода оценивается величиной ошибки (для видимой области спектра) порядка 20—25%. Полученные значения сравниваются с данными работы (Schuttevaer J., W., и др., Physica (Haag), 1943, **10**, 544). Отмечается хорошее согласие (в пределах ошибки) для переходов $6D - 5P$, но для переходов $5D - 5P$ значения A_{nm} реферируемой работы меньше на фактор ~ 4. Для ряда других типов переходов найденные значения хорошо согласуются с данными других работ. Д. Г.

74105. Многократное возбуждение электронов в оже-процессах. Вулфсберг, Перлман (Multiple electron excitation in Auger processes. Wolfsberg Max, Perlman Morris L.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1833—1835 (англ.)

В случае оже-процесса обычно рассматриваются переходы лишь двух электронов: при переходе одного из них в дырку в нижней оболочке происходит возбуждение или испускание другого электрона. Однако, если скорость второго электрона достаточно велика и больше чем скорость электронов верхних оболочек атома, то в результате оже-процесса последние подвергаются «внезапному» возмущению. Был проведен расчет эффекта ионизации атомных электронов внешних оболочек хлора в оже-процессе, возникающем вслед за K-захватом Ar^{37}. Матричный элемент многоэлектронного перехода рассчитывался с волновыми функциями атома хлора, составленными в форме не антисимметризованного произведения водородных функций электронов оболочек, в которых учитывался эффект экранировки, согласно данным Слетера (Slater J. C., Phys. Rev., 1930, **36**, 57). Указывается, что процесс ионизации в основном происходит с 3s и 3p оболочек при $K \to L_1 L_1$ оже-процессе и в значительно меньшем кол-ве при $L_{II\,II} \to M.\,M.$ оже-процессе. Для вероятности возбуждения 3s и 3p электронов в $K \to L_1 L_1$ оже-переходе получено значение 0,16 (при использовании слетеровских величин ΔZ и водородных функций), для процесса ионизации — 0,03. Отмечается, однако, что полученные значения могут быть существенно изменены при использовании более точных функций. Д. Г.

74106. Лембовское смещение $1^2\,S$ основного состояния дейтерия. Герцберг (Lamb shift of the $1^2\,S$ ground state of deuterium. Herzberg G.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1199, 516—528 (англ.)

Определение величины лембовского смещения 1^2S уровня дейтерия сводилось к измерению абс. длины волны L_α линии дейтерия, лежащей в ультрафиолете (1215 А). В качестве стандартных линий в области наблюдения были выбраны линии Hg^{198} серий $6^1S_0 - n^1P_1$ и $6^1S_0 - n^3P_1$ (линии естественной ртути слишком широкие, чтобы ими можно было пользоваться). Длины волн линий $6^1S_0 - n^1P_1$ определялись с помощью комбинационного принципа и длин волн линий, лежащих в видимой области и ближнем ультрафиолете, $6^1S - 6^3P_1$, $6^3P_1 - 7^3S_1$ и $7^3S_1 - n^1P$ или $6^1S - 6^3P_1$, $6^3P_1 - 7^1S$ и $7^1S - n^1P$. Подобным образом находились длины волн линий $6^1S_0 - n^3P_1$, используя длины волн линий $6^1S - 6^3P_1$, $6^3P_1 - 7^3S_1$ и $7^3S_1 - n^3P_1$. Часть линий, по которым проводилось определение длин волн стандартных линий Hg^{198}, была измерена ранее, некоторые линии измерены впервые в данной работе. Стандартные линии измерены с точностью $\pm 0{,}0002$ А. L_α и стандартные линии Hg^{198} изучались в поглощении. Источником сплошного спектра служила разрядная трубка Лаймена, свет из которой попадал в первую камеру поглощения, куда вводился при т-ре жидкого азота атомарный дейтерий, получаемый с помощью трубки Вуда из тяжелой воды. Далее свет попадал во вторую камеру поглощения, содержащую изотоп Hg^{198}. Спектр поглощения, дейтерия и Hg^{198} изучался в 5 порядке 3-*м* вакуумного диффракционного спектрографа. Из 6 независимо полученных спектрограмм было найдено, что линия L_α имеет длину волны $1215{,}3378 \pm 0{,}0003$ А. L_α представляет собой дублет, который не был разложен на составляющие компоненты. Учитывая дублетность структуры L_α и принимая, что интенсивности компонент относятся, как 2 : 1, полагая, что т-ра поглощающего столба дейтерия равна 80° K, автор приходит к выводу, что абс. величина длины волны линии $1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ лежит между 1215,3375 и 1215,3360 А. На основании дополнительных соображений автор делает заключение, что более вероятно значение 1215,3375 А (или $82281{,}67_1$ $см^{-1}$). При сравнении этой эксперим. величины с дираковской теоретич. величиной $\nu(^2P_{3/2}) = 82281{,}993 \pm 0{,}009$ $см^{-1}$, для лембовского смещения получается $\Delta E(1{,}0) = 0{,}26_2 \pm 0{,}03_8$ $см^{-1}$, что находится в удовлетворительном согласии с предсказанием теории. Н. Я.

74107. Тонкая структура термов атомов типа углерода и азота в конфигурациях $1s^2\,2s\,2p^3$ и $1s^2\,2s^2 2p^3$. Шугуров В. К., Болотин А. Б., Mokslo darbai. Vilniaus valst. univ. Mat. fiz. ir chem. mokslų ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, **5**, 41—47 (рез. лит.)

Работа посвящена определению тонкой структуры термов атомов типа углерода и азота соответственно в конфигурациях $1s^2\,2s\,2p^3$ и $1s^2\,2s^2\,2p^3$. Расчет расщепления произведен с учетом недиагональных элементов, в выражениях которых содержатся члены, дающие взаимодействие с ядром, и которые поэтому должны дать заметную поправку к результатам, полученным при помощи лишь диагональных элементов. Поправка на учет недиагональных элементов достигает в случае терма ^2P атома Ne^{3+} в конфигурации $1s^2\,2s^2\,2p^3$ 50% всего

расщепления. Из результатов работы следует, что фоковские функции дают расщепление меньшее опытного, а аналитические — меньшее, чем при помощи фоковских функций. Резюме автора.

74108. **Излучение атома водорода при высоких температурах. Арёсте, Бентон** (Emissivity of hydrogen atoms at high temperatures. Aroeste Henry, Benton William C.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 2, 117—121 (англ.)

Рассмотрено излучение водородных атомов, находящихся в равновесии с молекулами при высоких т-рах и давлениях. Отношение энергии излучения атомов Н к излучению абсолютно черного тела определяется по ф-ле $\varepsilon = R_\omega/R_\omega^0 = 1 - \exp(P_\omega X)$, где P_ω — коэфф. спектральной адсорбции, а X — оптич. плотность. При расчете P_ω учтен Допплер-эффект и Штарк-эффект. Величина массовой абсорбции заимствована у Унзольда (Unsöld A., Physik der Sternatmosphären. Berlin, Verlag Julius Springer, 1938). Оптич. плотность $X = P_н l$, где $P_н = 2xP_T/(1+x)$ — парц. давление атомарного водорода, а l — геометрич. глубина. Степень диссоциации X определялась экстраполяцией табличных данных. Расчеты показывают, что при низких т-рах ($\leqslant 9200°$ K) излучение обусловлено в основном переходами в дискретном спектре, а при высоких ($\geqslant 9200°$ K) — непрерывным спектром. При данной т-ре излучение возрастает с давлением, причем возрастает ширина спектральных линий. При т-рах $\geqslant 12500°$ K и давл. $\geqslant 100$ *атм* ε приближается к 1 ($\geqslant 0{,}95$), а при т-рах $\leqslant 9500°$ K и давл. $\leqslant 10$ *атм* ε приближается к нулю ($\leqslant 0{,}05$). При данном давлении и т-ре ε возрастает с l, приближаясь к 1 при $l \approx 100$ *см*. А. З.

74109. **Исключение влияния допплеровского эффекта с помощью схемы совпадений. Сагалин** (Proposed coincidence scheme for the elimination of the Doppler effect. Sagalyn Paul L.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 293—294 (англ.)

Развивается идея о возможности применения схемы сдвинутых совпадений для измерения длин волн спектра излучения. Пусть какой-нибудь атом излучает два фотона в каскадном переходе с длинами волн λ_1 и λ_2, причем оба в одном направлении. Свет от источника проходит через спектрограф (принимается, что разрешающий предел спектрографа мал по сравнению с допплеровской шириной) и разлагается на две линии с длинами волн λ_{10} и λ_{20} и ширинами, соответствующими допплеровским ширинам при т-ре источника. В фокальной плоскости имеется щель S_1, которая из контура первой линии вырезает участок с λ_1, а вторая щель, двигаясь в фокальной плоскости, может поочередно выбирать участки второй линии. Фотоны, проходящие через щели, попадают на два фотоумножителя, которые через индивидуальные каналы связаны со счетчиком совпадений. Истинная скорость счета является функцией положения щели S_2 и примет максим. значение, когда щель S_2 займет положение, соответствующее выходу из спектрографа фотона λ_2. Далее, произведя перестановку приборов, фотон λ_2 наблюдается в обратном направлении (направление наблюдения изменяется на 180°). В этом случае допплеровское смешение для λ_2 меняет знак и максимум счета совпадений будет наблюдаться на симметрично противоположном участке контура второй линии. Среднее двух отсчетов даст λ_{20}. Данный метод позволит значительно улучшить точность измерения длин волн. Разрешающая сила метода зависит только от инструментальных параметров и не зависит от допплеровского уширения. Метод может, повидимому, с успехом применяться для определения постоянных сверхтонкой структуры, а также для изучения изотопич. смещения. Схема совпадений может быть использована для детектирования радиочастотного резонанса в промежуточнсм состоянии. Н. Я.

74110. **Форма линий натриевой дуги, уширенная межмолекулярным эффектом Штарка. Венигер, Эрман** (Contour des raies d'arc du sodium élargies par l'effet Stark intermoléculaire. Weniger S., Herman R., m-me), J. Phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 37—41 (франц.)

Наблюдался искровой разряд между натриевыми электродами в водороде. Форма спектральных линий определялась микрофотометрич. методом. Контуры линий водорода и натрия, расширенные воздействием электрич. полей в газовый плазме, рассчитывались и сравнивались с экспериментальными. Для линии H_β, к примеру, обнаруживается несоответствие в расстоянии между центрами смежных расширенных линий. Полуширины этих линий могут служить для оценки конц-ий электронов в плазме. Несколькими способами оценены межионные электрич. поля (порядка 10^5 *в/см*). Эти оценки полей и конц-ий электронов по водородным линиям служат для теоретич. подсчета формы таких линий, как дублет 3^2P^0-5^2D (4969—4983 A) NaJ. Из опытных контуров линий приближенно определены постоянные Штарка для серии 3^2P^0-n^2S NaJ. Несогласие в эксперим. данных для натрия и водорода объясняется более быстрой рекомбинацией последнего. В. А.

74111. **Спектр ксенона между 21 000 и 27 000 Å. Хепнер** (Spectre du Xénon entre 21 000 et 27 000 Å. Hepner Georges), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1430—1431 (франц.)

Спектр ксенона в трубке Гейслера изучался в области 21 000—27 000 A при помощи спектрометра с решеткой 300 штрихов на *мм*. Замечено 5 новых линий, которые могут служить стандартами в этой мало изученной области. Четыре из этих пяти линий идентифицируются с переходами между известными уровнями. В. А.

74112. **Спектр флуоресценции Am^{3+} в $LaCl_3$. Грун, Конуэй, Мак-Лафлин, Каннингем** (Fluorescence spectrum of Am^{+3} in $LaCl_3$. Gruen D. M., Conway John G., McLaughlin R. D., Cunningham B. B.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1115—1116 (англ.)

Наблюдался спектр флуоресценции Am^{3+}, входящего в монокристаллы $LaCl_3$. Для наблюдения флуоресценции использовалась ртутная дуга. При комнатной т-ре обнаружена самовозбужденная флуоресценция, обусловленная активностью Am^{241}. Получены спектры при комнатной т-ре и 77° K. Всего зарегистрировано в области 4249—6714 A 34 линии. Отмечается, что спектр флуоресценции Am^{3+} обусловлен переходами от двух электронных уровней, лежащих непосредственно над мультиплетом основного состояния ^7F. Линии 4567 и 5227 A наблюдались только при комнатной т-ре. Большинство линий обнаружено при 77° K. Н. Я.

74113. **Исследование водородной дуги высокого давления.Ниссен** (Untersuchungen an einem Wasserstoff-Hochdruckbogen. Nissen Walter), Z. Phys., 1954, **139**, № 5, 638—648 (нем.)

Исследовался спектр водородной дуги при давлении 10—140 *атм* в области 4000—5600 A. Н. М.

74114. **Физические основания усиления линий в аргоне и криптоне. Бейкер, Эйделстейн, Валли** (Physical basis of line enhancement in argon and krypton. Baker Milton R., Adelstein S. James, Vallee Bert L.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 2, 138—140 (англ.)

Изучено поведение интенсивностей спектральных линий металлов, полученных в дуге постоянного тока в атмосфере He, Ar и Kr, в зависимости от их полных потенциалов возбуждения. Обнаружено, что отношения интенсивностей линий в атмосфере Ar к их интенсивностям в He и Kr

максимальны для тех линий, потенциалы возбуждения которых близки по величине к потенциалу возбуждения низшего возбужденного уровня Ar. Наблюденные усиления линий металлов связываются с неупругими столкновениями между атомами инертного газа и металла. Выдвигается следующий механизм. Благодаря столкновениям 2-го рода в разряде дуги атомы инертного газа переводятся в возбужденное состояние. Энергия возбуждения в результате столкновений может быть передана нейтральным атомам металла, которые возбуждаются или ионизируются. Н. Я.

74115. Изучение электрического разряда в инертных газах, возбужденного при помощи индукционной катушки. Кабанн (Étude de la décharge électrique par induction dans les gaz rares. Cabannes François), Ann. phys., 1955, **10** nov.-dec., 1026—1078 (франц.)

Работа посвящена систематич. изучению свойств электрич. разряда в неоне и ксеноне, возбужденного при помощи индукционной катушки. Одновременно исследованы различные стороны явления: электрические, тепловые и световые свойства разряда. Изучена устойчивость режима разряда, определены конц-ии электронов и их т-ры, мощности, затраченные на излучение и рекомбинацию; изучены спектральные свойства разряда. В. А.

74116. Расчет вероятностей переходов для континуума рентгеновского спектра калия. Льюис, Грин, Малдер, Милнер, Колчин (Computed transition probabilities for x-ray continua of potassium. Lewis Margaret N., Green Louis C., Mulder Marjorie M., Milner Paul C., Kolchin Eleanor K.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1020—1028 (англ.)

Произведем расчет производной силы осциллятора $df/d\varepsilon$ для континуума рентгеновского спектра калия. Вычисление проводилось с приближенными радиальными функциями электрона для начального и поперечного состояний, причем используются три формы $df/d\varepsilon$, дающие при расчете с волновыми функциями одного гамильтониана тождественные результаты

$$df/d\varepsilon = (1/3)\,(\nu/R_y)\,(\max(ll')/(2l+1))\left\{\int_0^\infty R^N(nl)\cdot\rho R^N(\varepsilon l')\,d\rho\right\}^2,$$

$$df/d\varepsilon = (4/3)\,(R_y/\nu)\,(\max(ll')/(2l+1))\cdot\left\{\int_0^\infty [R^N(nl)\,(dR^N(\varepsilon l')/d\rho) + \{l'; -l\}\,[R^N(nl)\,R^N(\varepsilon l')]/\rho]\,d\rho\right\}^2,$$

$$df/d\varepsilon = (4/3)\,(R_y/\nu)^3\,(\max(ll')/(2l+1))\cdot\left\{\int_0^\infty R^N(nl)\,(dV/d\rho)\,R^N(\varepsilon l')\,d\rho\right\}^2,$$

где ν — разность волновых чисел электрона в конечном и начальном состояниях, R_y — константа Ридберга, $\{l'; -l\} = l'$ при $l' > l$ и $-l$ при $l' < l$ $V = 2Z_\rho/\rho$; Z_ρ — эффективный заряд ядра. При определении $df/d\varepsilon$ использовались как водородные функции электрона в поле ядра с зарядом $Z - s$, так и функции электрона *K*- и *L*-оболочек, полученные в приближении Хартри. Функции электрона в непрерывном спектре энергии находились численным интегрированием дифференциального ур-ния Шредингера. Расчет производился для всех трех форм $df/d\varepsilon$ для электрона *K*-оболочки. Приведены результаты расчета. Отмечается, что волновые функции электрона невозбужденного остова Ca $(4s^{-2})$ весьма подобны волновым функциям электрона оболочки в остове ионизированного K $(1s^{-1}4s^{-1})$. Д. Г.

74117. Магнитный резонанс оптически ориентированных атомов натрия. Женё, Винценц, Бене, Экстерман (Résonance magnétique d'atomes de Sodium orientés optiquement. Geneux E., Vincenz B., Béné G., Extermann R.), Arch. sci., 1955, **8**, № 2, 212—214 (франц.)

Изучались магнитные резонансы возбужденных атомов натрия, оптически ориентированных по методу Кастлера (Kastler A., Physica, 1946, **12**, 619). Дезориентация атомов при магнитном резонансе обнаруживалась оптически по изменению интенсивности и состояний поляризации света оптич. резонанса. Разрешены мультиплетные резонансы 106 *Мгц*, 12,6 *Мгц*. Авторы не пытались разрешить составные части резонансной кривой при 3,24 *Мгц*. В. А.

74118. Об изучении сверхтонкой структуры методом совпадений. Брэдли III. (Hyperfine structure by coincidence techniques. Bradley Lee C. III.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 293 (англ.)

Предлагается новый метод изучения сверхтонкой структуры возбужденных состояний атома. Идея основана на экспериментах, которые показали возможность наблюдать совпадения между оптич. квантами, излученными в каскадных переходах, с помощью схемы сдвинутых совпадений, применяемой в ядерной физике. Резонансная частота определяется резким увеличением скорости счета. Предлагаемый метод в принципе близок к методу двойного резонанса (за исключением различий в детектировании); оба они основаны на связях между поляризацией и направлением фотонов в двух квантовых процессах. Сверхтонкая структура основных и метастабильных состояний не доступна методу совпадений. Н. Я.

74119. Замечания об оптической сверхтонкой структуре в Cd II. Келли, Сатерленд (A note on optical hyperfine structure in Cd II. Kelly F. M., Sutherland J. B.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 5, 521—522 (англ.)

При изучении сверхтонкой структуры основного уровня $5s^2S_{1/2}$ Cd II использовались разрядная трубка с полым катодом, охлаждаемым жидким азотом, и интерферометр Фабри — Перо. Спектрограммы показали, что резонансные линии 2144 и 2265 Å состоят из трех компонент каждая. Сильная центральная компонента обусловлена четными изотопами. Слабые крайние обязаны своим происхождением неразрешенным нечетным изотопам Cd. Расщепление линии 2144 Å равно $0{,}519 \pm 0{,}004$ *см*$^{-1}$ и $0{,}491 \pm 0{,}007$ *см*$^{-1}$ на линии 2265 Å. По ф-ле Гаудсмита — Ферми — Сегре вычислена средняя величина ядерного магнитного момента для двух нечетных изотопов Cd, $\mu = -0{,}62 \pm 0{,}2$ ядерных магнетона. Метод ядерной индукции дал $\mu = -0{,}608$ ядерных магнетона (Proctor W. G., Yu F. C., Phys. Rev., 1950, **76**, 1728). Такое совпадение результатов указывает на правильность оценки фактора Ферми — Сегре $(1 - d\sigma/dn)$, который оценивался по методу, описанному ранее (Crawford M. F., Schawlow A. L., Phys. Rev., 1949, **76**, 1310). Величина фактора Ферми — Сегре подтверждается и из других соображений. Н. Я.

74120. Парамагнитное резонансное поглощение в хлориде урана и ядерный спин урана-235. Хатчисон, Ллуэллин, Ван, Дорен (Paramagnetic resonance absorption in uranium (III) chloride and the nuclear spin of uranium-235. Hutchison Clyde A., Jr, Llewellyn P.M., Wong Eugene, Dorain Paul), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 292 (англ.)

Наблюдалось резонансное парамагнитное поглощение в монокристаллах безводн. UCl_3, разб. $LaCl_3$. Измерения проделаны на частотах ~ 8700 *Мгц* (при 20° K) и 23 000 *Мгц* (при 4,2° K). Замечено сильное поглощение ионами $(U^{238})^{3+}$ и определены *g*-величины: $g_{\|} = 4{,}153 \pm 0{,}005$, $g_{\perp} = 1{,}520 \pm 0{,}002$. В более конц. кристаллах наблюдено поглощение ионами $(U^{235})^{3+}$. Из анализа резонансного спектра сделано заключение, что спин U^{235} равен 7/2 и $g_{\perp}A/g_{\|}B = 1{,}13$, где A — постоянная магнитного и B — квадрупольного взаимодействий. Ве-

личина 1,13 указывает, что в U^{3+} примесь более высоких конфигураций мала. Оценка магнитного момента U^{235} дает $\mu = 0{,}38 - 0{,}31\ \mu_{яд}$. Н. Я.

См. также: Атомные спектры 74681

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

74121. **Органические реакции и квантовая химия. Ф у к у и** (有機反應と量子化學・福井謙一)，化學の領域，Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10** № 4, 33—42 (япон.)

Обзор. Библ. 54 назв. М. П.

74122. **Молекулярно-орбитальная теория валентности. XVII. Более высокие ступени приближений. XVIII. Локализованные орбиты в сопряженных молекулах. М а н н и н г** (The molecular orbital theory of chemical valency. XVII. Higher approximations. XVIII. Localized orbitals in conjugated molecules. M a n n i n g P. P.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A225**, № 1160, 136—146; № 1161, 244—251 (англ.)

XVII. Обсуждаются ур-ния, определяющие наилучшие линейные комбинации детерминантов, построенных из конечного числа одноэлектронных орбит. Показано, что и в случае линейных комбинаций детерминантов одноэлектронные орбиты определены лишь с точностью до унитарного преобразования. Таким образом, получено обобщение более раннего результата (J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., 1949, **A198**, 1, 14). Д. Б.

XVIII. Факт инвариантности волновой функции синглетного электронного состояния, взятой в виде одного определителя, по отношению к унитарным преобразованиям занятых МО позволяет обычно (по выбору) пользоваться локализованным или делокализованным представлением МО. Исключение составляют орбиты π-электронов в сопряженных органич. молекулах: унитарные преобразования занятых орбит не позволяют здесь перейти к локализованным орбитам (Hall G. G., Lennard — Jones S. J., Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 357). Автор показывает, что введение локализованных орбит для π-электронов в сопряженных органич. молекулах возможно, если, кроме занятых МО, подвергать унитарному преобразованию некоторый набор виртуальных МО (как занятые, так и виртуальные МО являются собственными функциями самосогласованного гамильтониана; последний зависит от вида занятых орбит и не зависит от вида виртуальных орбит). Разбирается случай, когда имеется M дважды занятых σ-орбит и N дважды занятых π-орбит. Подвергая занятые π-орбиты $\psi_{M+1}, \ldots, \psi_{M+N}$ и N' виртуальных π-орбит $\psi_{M+N+1}, \ldots, \psi_{M+N+N'}$ унитарному преобразованию с матрицей T^{-1}, строится набор локализованных орбит $\chi_r\ (r = 1, 2, \ldots, N + N')$. Обычно $N' = N$. При этом $\psi_{M+m} = \Sigma_{r=1}^{N+N'} t_{mr}\chi_r$. Получена система самосогласованных ур-ний для локализованных орбит χ_r, из которой для определения ненулевой матрицы T следует вековое ур-ние вида: $\det\{e_{rs} - E\delta_{rs}\} = 0$. ($e_{rs} = h_{rs} + (^1/_2)\,\Sigma_{p,q=1}^{N+N'} q_{pq}\ \{2\,(sp\,|\,g\,|\,rq) - (sp\,|\,g\,|\,qr)\}$; $h_{rs} = \int \overline{\chi}_s\,[\{H + 2\Sigma_{l=1}^{M} G_{ll}\}\,\chi_r - \Sigma_{l=1}^{M} g'_{lr}\psi_l]\,dx$; $(sp\,|\,g\,|\,qr) = \int\int \overline{\chi}_s\,(x_1)\,\chi_p\,(x_2)\,(^1/r_{12})\,\chi_q\,(x_1)\,\chi_r\,(x_2)\,dx_1 dx_2$; $q_{pq} = 2\Sigma_{l=M+1}^{M+N} \overline{t}_{lp}\,t_{lq}$; $g'_{lr}(x_1) = \int \overline{\psi}_l\,(x_2)\,(^1/r_{12})\cdot\chi_r\,(x_2)\,dx_2$; $\Sigma_{l=1}^{M} G_{ll}$ — кулоновский потенциал σ-электронов; H — сумма оператора кинетич. энергии и потенциала, создаваемого остовом молекулы. При некоторых предположениях, полученное вековое ур-ние формально совпадает с вековым ур-нием стандартных возбужденных состояний (Hall G. G., Proc. Roy. Soc., 1952, **A213**, 113) или с вековым ур-нием полуэмпирич. метода (Hückel E., Z. Phys., 1931, **70**, 204). Сообщение XVI см. РЖХим, 1955, 86. Т. Р.

74123. **Приближенное вычисление интегралов, применяемых в квантовой механике нелинейных молекул. Б а р к е р, Э й р и н г** (Approximate integral evaluations used in the molecular quantum mechanics of nonlinear molecules. B a r k e r R o l a n d S., E y r i n g H e n r y), J. Chem. Phys. 1954, **22**, № 12, 2072—2077 (англ.)

В предыдущих работах (РЖХим, 1956, 38630, 53597) приближенные значения трехцентровых интегралов для линейного комплекса H_3^+ сопоставлялись с их точными значениями. В данной работе исследуется угловая зависимость приближенных значений трехцентровых интегралов, вычисленных с атомными 1*s*-функциями по методу Малликена (Mulliken R. S., J. Chem. Phys, 1949, **46**, 500—521) и по методам Рюденберга (Rudenberg K., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1433). С этой целью интегралы $K_{a,bc} = \int \chi_b\,(1)\ \chi_c\,(1)\ d\tau_1\ /\ r_{a1}$; $L_{ab,bc} = \int \chi_a\,(1)\ \chi_b\,(1)\,(^1/r_{12})\ \chi_b\,(2)\ \chi_c\,(2)\,d\tau_1\ d\tau_2$; $L_{aa,bc} = \int \chi_a\,(1)\,\chi_a\,(1)\,(1/r_{12})\,\chi_b\,(2)\,\chi_c\,(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$ для различных геометрич. расположений протонов в комплексе H_3^+, вычислены точно и по указанным приближенным методам. Результаты табулированы в работе. Сопоставление приближенных и точных значений интегралов $L_{ab,bc}$ и $L_{aa,bc}$ показывает, что метод Малликена является в общем более точным, чем методы Рюденберга. Кроме того, метод Малликена более прост, так как он сводит трехцентровые интегралы L к двухцентровым кулоновским интегралам типа $L_{aa,bb}$, а не к обменным интегралам, как методы Рюденберга. Вычисленные значения интегралов позволяют произвести расчет энергии нелинейного комплекса H_3^+. Приведены результаты вариационного расчета энергии ковалентной структуры комплекса H_3^+ для случая, когда ядра расположены в вершинах равностороннего треугольника со стороной R. Расчет произведен: 1) с точными значениями интегралов и 2) с интегралами, вычисленными по приближенному методу Малликена, для значений $RZ = 2{,}0$; 2,5 и 3,0. (Z — эффективный заряд атомных 1*s*-функций). Наибольшее вычисленное значение энергии связи (по сравнению с системой, состоящей из молекулы H_2 и бесконечно удаленного протона) имеет место при $RZ = 2{,}5$ и равно 180,2 *ккал/моль* (с точными интегралами) и 164,9 *ккал/моль* (с приближенными интегралами по Малликену). Соответствующие значения «наилучших» эффективных зарядов ядер равны $Z = 1{,}37$ (с точными функциями) и $Z = 1{,}36$ (с приближенными интегралами).

Наилучшее вычисленное до сего времени значение энергии связи в линейном симметрич. комплексе H_3^+ составляет 158,09 *ккал/моль*. Результаты работы показывают, что приближенные значения интегралов можно использовать для почти точного определения «наилучших» значений вариационных параметров (геометрич. параметров, эффективных зарядов). Однако, для вычисления энергии с этими «наилучшими» значениями параметров необходимо пользоваться уже точными значениями интегралов. Сопоставлены также приближенные и точные значения вторых производных по углам для некоторых интегралов, важных для теории колебаний комплекса H_3^+. Т. Р.

74124. **О вычислении слейтеровских интегралов. Б и н г е л ь** (Über die Berechnung von Slater-Integralen. B i n g e l W e r n e r), Z. Naturforsch., 1954, **A9**, № 7/8,

675—684; исправление к статье см. Z. Naturforsch., 1954, **A9**, № 9 (нем.)

Даны конечные аналитич. выражения для следующих одноцентровых интегралов, вычисляемых с атомными функциями Слейтера: $I(a, b) \equiv I(n_a, l_a, m_a; n_b, l_b, m_b) = \int \psi_a^* (-\Delta/2 - Z/r)\, \psi_b d\tau$, $R^K(ab, cd) \equiv R^K(n_a, l_a, n_b, l_b; n_c, l_c, n_d, l_d) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_a(r_1) R_b(r_2)(r_<^k / r_>^{k+1}) R_c(r_1) \cdot R_d(r_2)\, r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2$, где ψ_a — функция Слейтера с квантовыми числами n_a, l_a и m_a; R_a — ее радиальная часть; $r_< = \min(r_1, r_2)$; $r_> = \max(r_1, r_2)$; Z — заряд ядра. Полученное для интеграла R^K выражение имеет силу только при целочисленных значениях эффективных главных квантовых чисел n_a, n_b, n_c и n_d. Интегралы F и G, входящие в выражение энергии атома, сводятся к интегралам R: $F^K(a, b) = R^K(ab, ab)$; $G^K(a, b) = R^K(aa, bb)$. С помощью полученных ф-л вычислены значения слейтеровских интегралов $G_1(2s, 2p) = (^1/_3)\, G'(2s, 2p)$; $G_1(3s, 3p) = (^1/_3)\, G'(3s, 3p)$, $G_2(2p, 2p) = (^1/_{25})\, G^2(2p, 2p)$; $G_2 = (3p, 3p) = (^1/_{25})\, G^2(3p, 3p)$ для следующих изоэлектронных рядов (указан первый член ряда): Be, B, C, N; Mg, Al, Si, P. Для *s*- и *p*-функций использованы одинаковые константы экранировки. Результаты сопоставлены со спектроскопич. значениями слейтеровских интегралов (РЖХим, 1954, 28433). Подтверждается обнаруженная эмпирически линейная зависимость слейтеровских интегралов от заряда ядра. Углы наклона вычисленных прямых одинаковы для всех изоэлектронных рядов и близки к средним наклонам эмпирич. прямых. Спектроскопич. значения параметров экранировки сопоставлены со значениями, определенными по известным правилам Слейтера или по правилам Кольрауша (Acta phys. austriaca, 1949, **3**, 452). Последние лучше согласуются со спектроскопич. значениями. Для выяснения вопроса о точности, даваемой функциями Слейтера, вычисленные с этими функциями значения слейтеровских интегралов для атома C сравниваются со значениями, найденными с помощью самосогласованных функций. Полученные в работе результаты можно применять для приближенного вычисления слейтеровских интегралов с самосогласованными функциями, аппроксимируя самосогласованные функции конечной суммой функций Слейтера (РЖХим, 1954, 44306).

Т. Р.

74125. Изучение молекулярных диаграмм некоторых ароматических углеводородов. Шальве, Пельтье (Étude des diagrammes moléculaires de quelques hydrocarbures aromatiques. Chalvet Odilon, Peltier Jean), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 4, 402—406 (франц.)

Методом ЛКАО рассчитаны молекулярные диаграммы и энергии электронных переходов в 1,2-бензпирене (**I**), 1,2,3,4-дибензпирене (**II**), 3,4,9,10-дибензпирене (**III**), 1,2,2′,1′-антраантрацене (**IV**). Собственные векторы и собственные значения матриц энергии, приводящих к вековым ур-ниям для молекул **I—IV**, определялись по методу, предложенному ранее (РЖМатематика, 1956, 5100). Приведены таблицы значений уровней энергии ε_i и коэфф. при атомных орбитах c_{ij}. Порядки связей и индексы свободной валентности для каждого из указанных соединений приведены на рис. На основании вычисленных параметров электронной структуры обсуждается реакционноспособность и канцерогенная активность **I—IV**. Теоретич. энергии электронного перехода $\pi\pi$ (выраженные в β) сопоставляются с эксперим. значениями (в *см*$^{-1}$) для *p*-полосы: **I** 0,994 (30 170), **II** 0,794 (24 880), **III** 0,644 (25 190), **IV** 0,696 (23 810).

М. А.

К реферату 74125

74126. Теория возмущений в методе молекулярных орбит. I. Метод возмущений, использующий самосогласованные орбиты. Попл. II. Смещение заряда и стабилизация в сопряженных молекулах. Попл, Скофилд (Molecular orbital perturbation theory. I. A perturbation method based on self-consistent orbitals. Pople J. A. II. Charge displacement and stabilization in conjugated molecules. Pople J. A., Schofield P.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A233**, № 1193, 233—241; 241—247 (англ.)

I. Разработан метод возмущений, основанный на использовании самосогласованных МО (Roothaan C. C. J., Revs Mod. Phys., 1951, **23**, 61). Приближенная волновая функция синглетного основного состояния возмущенной молекулы ищется в виде линейной комбинации приближенных волновых функций основного и возбужденных синглетных состояний невозмущенной молекулы: $\Psi = a\Psi_0 + \Sigma_{s>0} b_s \Psi_s$. Приближенная синглетная волновая функция основного состояния молекулы Ψ_0 взята в виде одного определителя, составленного из самосогласованных молекулярных орбит. Приближенные волновые функции синглетных возбужденных состояний невозмущенной молекулы $\Psi_1, \Psi_2, \ldots$ взяты в виде парных сумм определителей, получаемых из Ψ_0 заменой одной из занятых МО на одну из виртуальных орбит. Для того чтобы имели силу обычные ф-лы теории возмущений, функции $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \ldots$ должны удовлетворять условиям $(\Psi_s/\Psi_t) = \delta_{st}$; $(\Psi_s | H | \Psi_t) = 0$, если $s \neq t$ (H — гамильтониан невозмущенной системы). Если оба индекса s и t отличны от нуля, то второе из указанных соотношений не выполняется. Дальнейшая теория строится на основе предположения, что для возмущения основного состояния все же можно пользоваться обычными ф-лами теории возмущений, т. е. полагая приближенно: $(\Psi_s | H | \Psi_t) \approx 0$, если $s \neq 0$ и $t \neq 0$. Представляя самосогласованные МО в виде ЛКАО: $\Phi_i = \sum_\mu C_{i\mu} \chi_\mu$, вы-

ражение для поправок первого и второго порядков к энергии записываются в виде: $E^{(1)} = 2 \sum_j^{\text{зан}} \sum_{\mu\nu} \bar{C}_{j\mu} \times C_{j\nu} \delta V_{\mu, \nu}$, $E^{(2)} = -2 \sum_i^{\text{зан}} \sum_k^{\text{своб}} (E_i^k)^{-1} \sum_{\mu\nu\sigma\tau} \bar{C}_{k\mu} \times C_{i\nu} \bar{C}_{i\sigma} C_{k\tau} \delta V_{\mu\nu} \delta V_{\sigma\tau}$ (δV — возмущение; $\delta V_{\mu\nu} = (\chi_\mu | \delta V | \chi_\nu)$; $\sum^{\text{зан}}$ и $\sum^{\text{своб}}$ обозначают суммирование соответственно по занятым и по виртуальным МО. Поправка первого порядка к элементам матрицы электронной плотности $p_{\varkappa\lambda}$ (связанной с пространственной плотностью электронов ρ равенством $\rho = \sum_{\varkappa\lambda} p_{\varkappa\lambda} \chi_\varkappa \chi_\lambda$) дается ф-лами: $p_{\varkappa\lambda}^{(1)} = \sqrt{2}\, Re \{ \sum_i^{\text{зан}} \sum_k^{\text{своб}} b_{i\to k}^{(1)} (\bar{C}_{i\varkappa} C_{k\lambda} + \bar{C}_{i\lambda} C_{k\varkappa}) \}$; $b_{i\to k}^{(1)} = -\sqrt{2} (E_i^k)^{-1} \sum_{\mu\nu} \bar{C}_{k\mu} C_{i\nu} \delta V_{\mu\nu}$; $E_i^k = (\Psi_{i\to k} | H | \Psi_{i\to k}) - (\Psi_0 | H | \Psi_0)$. Получено также выражение для поправки второго порядка к $p_{\varkappa\lambda}$. Поправки первого порядка к $p_{\varkappa\lambda}$ описывают индуктивный, поправки второго порядка к $p_{\varkappa\lambda}$—электромерный эффект. Поляризуемости $\pi_{\varkappa\lambda, \mu\nu}$ равны $\pi_{\varkappa\lambda, \mu\nu} = \partial p_{\varkappa\lambda} / \partial V_{\mu\nu}$.

II. Общая теория применяется к исследованию изменений энергии и распределения заряда, вызванных индуктивными и электромерными возмущениями сопряженных молекул. Самосогласованные МО, служащие основой расчета, находятся по приближенному методу, использующему эмпирич. значения интегралов взаимодействия электронов. Метод близок к методу, предложенному ранее (РЖХим, 1955, 28255). Индуктивный эффект: Поправка первого приближения к энергии не зависит от места присоединения заместителя к альтернантным углеводородам. Поправка второго приближения пропорциональна самополяризуемости π-электронного облака в месте присоединения. Смещение π-электронного облака определяется значениями поляризуемостей «атом-атом». Так как последние в случае бензола имеют одинаковый ход для метода самосогласованных МО и для одноэлектронного приближения, то в расчете индуктивного эффекта нет существенной разницы между методами самосогласованных МО и методом, в котором пренебрегается взаимодействием электронов. Электромерный эффект: Рассматривается присоединение к сопряженной системе R замещающей группы S, электроны неподеленной пары которой вступают в сопряжение с π-электронами системы R. Вычислены энергии стабилизации и смещения заряда в молекулах пиррола, фурана, анилина и фенола. Т. Р.

74127. Простой и точный метод расчета молекулярных энергий. Оно (分子エネルギーの簡単で良く合う計算方法・大野公男)，日本物理學會誌，Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 3, 112—114 (япон.)

Изложение работ Паризера и Парра (РЖХим, 1954, 12380, 12388; 1955, 83) М. Д.

74128. Теория относительной реакционной способности замещенных ароматических молекул к присоединению радикала с точки зрения метода молекулярных орбит. Гринвуд (Molecular orbital theory of the relative reactivities of substituted aromatic molecules towards radical addition. Greenwood H. H.), Nature, 1955, **176**, № 4491, 1024—1025 (англ.)

Ранее было показано, что при замещении антрацена в положении 9 активность 10-го центра к присоединению радикалов возрастает независимо от полярности замещающей группы (РЖХим, 1956, 25512). Автор указывает, что этот вывод находится в полном соответствии с ранее разработанной им теорией (J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1333; Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 585), из которой следует, что изменение свободной валентности или энергии локализации электрона в положении 10 является четной функцией от электроотрицательности заместителя в положении 9, т. е. не зависит от изменения направления дипольного момента. В случае р-ций с электрофильным механизмом функция нечетная и направление изменения скорости р-ций уже зависит от электроотрицательности замещающей группы. Автор подчеркивает, что развиваемая им теория дает надежные результаты для предсказания реакционной способности центров, у которых влияние замещающей группы существенно сказывается на электронной плотности. Так, влияние заместителя на орто- и пара-центры в монопроизводных бензола велико, и мало́ в случае мета-центров, поэтому объективную ценность могут иметь результаты вычислений для первых двух центров, хотя в некоторых случаях (пиридин) теория может быть использована для предсказаний мета-центров. В. А.

74129. Локализованные молекулярные орбиты и структура молекул типа XH_3. Колос (The localized molecular orbitals and the structure of some XH_3 molecules. Kołos Włodzimierz), Acta phys. polon., 1955, **14**, № 6, 471—482 (англ.; рез. русс.)

По методу локализованных МО производится расчет зависимости полной энергии E молекул XH_3 ($X = N, P$) от величины валентного угла α. Использованы эксперим. значения длины связи X—H. Двухцентровые связывающие МО строятся в виде линейных комбинаций 1s-орбит атомов H и гибридных (слейтеровских) sp-орбит центрального атома X. Относительные веса орбит атомов H и атома X приняты равными соответствующим отношениям электроотрицательностей (1,2 для NH_3 и 1,0 для PH_3). Орбита, занятая неподеленной электронной парой центрального атома, также взята в виде гибридной sp-орбиты. Внутренние электронные оболочки центрального атома не учитываются. Расчет производится для двух видов условий ортогональности электронных орбит. В первом случае взаимно ортогонализованы все три связывающие МО и орбита неподеленной пары. Во втором случае взаимно ортогонализованы только орбиты центрального атома. В первом случае функция $E(\alpha)$ не обнаруживает минимума, если эффективный заряд ядра атома H $Z_н = 1$. Во втором случае минимумы $E(\alpha)$ имеют место при $\alpha = 102°$ (NH_3) и $\alpha = 98°$ (PH_3) (опыт $\alpha = 106°47'$ и $93°50'$). Произведены также расчеты с использованием первого вида условий ортогональности, но $Z_н > 1$. Согласующиеся с экспериментом значения α получаются при $Z_н = 2{,}5$ (NH_3) и 5,3 (PH_3). Т. Р.

74130. Метилирование 1,2-бензантрацена. Накадзима (Methyl substitutions in 1:2-benzanthracene. Nakajima Takeshi), 東北大學理科報告，Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1954, Ser. 1, 38, № 4, 247—256 (англ.)

По методу ЛКАО — МО рассчитаны смещения в УФ-спектре 1:2-бензантрацена (**I**) при метилировании. Величина батохромного смещения ΔH, обусловленного присоединением метильной группы к r-му атому C, выражается ф-лой (в единицах β): $\Delta H = -2c_r^2 \varepsilon [c_2^2/(\varepsilon_2^2 - \varepsilon^2) + c_1^2/(\varepsilon_1^2 - \varepsilon^2)]\, k^2$, где ε, ε_1, ε_2 — соответственно энергия высшей занятой МО бензантрацена, энергии занятой и первой свободной МО метильной группы; c_r, c_1, c_2 — коэфф. при орбите r-го атома в высшей занятой МО **I**, коэфф. при орбите атома C метильной группы в ее занятой и первой свободной МО. Использовано значение $k = 0{,}7$. Таким образом батохромное смещение прямо связано с электронной плотностью высшей занятой МО **I** у места присоединения. Получены следующие результаты: (первая цифра — место присоединения; вторая — опытное значение ΔH в $см^{-1}$; третья — вычисленное значение ΔH в $см^{-1}$) 1′, 0, 0; 3′, —214, —30; 4′, —298, —100; 6, —214, —140; 2′, —129, —160; 7, +43, —210; 3, +43, —320; 4, —86, —340; 8, —424, —350; 5, —424, 400; 9, —876, —590; 10, —1117, —760. Качеств. согласие с экспериментом хорошее (от-

сутствие батохромного смещения в положении I, наибольшие значения ΔH для положений 9 и 10), за исключением значений ΔH для положений присоединения 2', 7, 3 и 4 (для которых эксперим. значения ненадежны). Рассчитаны энергии делокализации и энергии стабилизации при метилировании, а также величины миграции заряда от метильной группы и самополяризуемости для различных мест присоединения. Энергия делокализации, обусловленная метилированием, и порядок сверхсопряженной π-связи линейно зависят от самополяризуемости места присоединения. Вычислено изменение электронной плотности в K-области (атомы 3, 4) для различных мест присоединения метильной группы. Сопоставление вычисленных изменений электронной плотности в K-области с канцерогенной активностью различных метилбензантраценов показывает, что гипотеза, приписывающая канцерогенные свойства изменениям электронной плотности в указанной области, приводит к серьезным затруднениям. Разработанный в работе метод пригоден для расчета спектральных смещений, энергии делокализации, порядка связи с замещающей группой и величины электронной миграции в общем случае замещений в сопряженных системах. Т. Р.

74131. **Упрощенное исследование учета ионной конфигурации электронов в молекуле водорода. Гордадзе Г. С.,** Тр. Груз. политехн. ин-т, 1956, № 1, (42), 125—140 (рез. груз.)

Произведен расчет основного электронного состояния молекул H_2 и H_2^+ и рассмотрено поведение молекулярных орбит электрона при увеличении межъядерного расстояния. В результате расчета основного электронного состояния молекулы H_2 автор снова получает потенциальную кривую, имеющую максимум, возвышающийся на ~0,3 ат. ед. над энергией двух изолированных атомов H (См. РЖХим, 1956, 38637). Т. Р.

74132. **О связи между движением электронов и ядер и о ван-дер-ваальсовом взаимодействии атомов гелия. У Да-ю** (On the coupling between electronic and nuclear motion and Van der Waals' interaction between helium atoms. Wu Ta-You), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 444—446 (англ.)

С помощью изложенного ранее метода (РЖХим, 1956, 53598) произведен расчет добавки $E^c(R)$ к потенциалу ван-дер-ваальсового взаимодействия двух атомов гелия на больших расстояниях R, обусловленной связью между движением электронов и ядер. Вычисления произведены с помощью волновой функции, предложенной Розеном (Rosen P., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1182), с фиксированными значениями эффективных зарядов ядер Z. Получено аналитич. выражение, представляющее ход добавочного потенциала $E^c(R)$. $E^c(R)$ носит характер отталкивания и обратно пропорционален приведенной массе взаимодействующих атомов: поэтому ван-дер-ваальсово притяжение между двумя атомами He^3 слабее, чем между атомами He^4. Чтобы получить количественно правильное представление о ходе $E^c(R)$, вместо фиксированных эффективных зарядов ядер следовало бы использовать функцию $Z(R)$, определяемую по вариационному методу. Т. Р.

74133. **Энергии диссоциации окислов магния, кальция, стронция и бария. Вейц И. В., Гурвич Л. В.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 1, 22—33

Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 6113). Дополнительно приведено значение энергии диссоциации BaO 138,1 *ккал/мол.* А. З.

74134. **Адиабатическая корреляция при образовании ионов метила из метана и его производных при электронном ударе. Мак-Дауэлл** (Adiabatic correlations for the formation of methyl ions from methane and its derivatives by electron impact. McDowell C. A.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 377, 423—430 (англ.)

Зная геометрию молекулы и ф-лы МО для метана и его производных, можно путем применения принципа Франка — Кондона решить, в каком электронноколебательном состоянии образуется мол. ион при ударе электрона известной энергии. Затем возможно применить метод теории групп, чтобы учесть адиабатич. корреляцию между различными электронноколебательными состояниями исходного иона и основным электронноколебательным состоянием иона метила. Так как потенциал появления иона метила известен, то возможно указать пределы диссоциации некоторых важных электронноколебательных состояний исходных ионов. Рассматриваются метан, CH_3J и CH_3CN. Е. Ф.

74135. **Поведение галогенозамещенных бензола при электронном ударе. II. Влияние энергии ионизирующих электронов на масс-спектр. Моминьи** (Comportement du cycle benzénique halogéno-substitué sous l'impact électronique (II). Influence de l'énergie des électrons ionisants sur les spectres de masse. Momigny J.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 3-4, 166—172 (франц.; рез. англ.)

Исследовалось влияние энергии ионизирующих электронов (в пределах 10—70 *эв*) на поведение бензола и галогенозамещ. бензолов. Установлено, что стабильность молекулярных ионов увеличивается с уменьшением энергии электронов (%) и, кроме того, эта стабильность увеличивается в последовательности: C_6H_5J, C_6H_5Br, C_6H_5Cl, C_6H_5F, C_6H_6. Высота пика $C_4H_4^+$, отнесенная к полному ионному току при ионизации C_6H_5Br и C_6H_5J, проходит через максимум при E ~ 30 *эв*. Отношение пиков $C_3H_3^+$ и $C_4H_4^+$ проходит через минимум при ~20 *эв* для всех исследованных в-в. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 60733. Е. Ф.

74136. **Реакции молекулярных ионов с молекулами в газовой фазе. II. Шислер, Стивенсон** (Reactions of gaseous molecule ions with gaseous molecules. II. Schissler D. O., Stevenson D. P.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 926 (англ.)

Описаны результаты дальнейших (сообщение I, РЖХим, 1956, 61053) опытов по изучению процессов типа $X^+ + YH = XH^+ + Y$, где $X = Kr^+, N_2^+, D_2^+, CO^+, Ne^+, HCl^+, HBr^+, Ar^+, CH_3OH^+$, происходящих в ионном источнике масс-спектрометра. Показано, что имеется обратная пропорциональность между сечением р-ции и средней скоростью, с которой реагирующий ион пересекает ионизационную камеру ионного источника; зависимости сечения р-ции от т-ры не обнаружено. При изучении р-ций более сложных систем (легкие углеводороды) отмечен ряд р-ций, в том числе таких, где происходит образование связей C — C (напр., $CH_3^+ + CH_4 = C_2H_5^+ + H_2$). Эти р-ции характеризуются слабой зависимостью сечения от т-ры, а также тем, что сечение оказывается равным нулю при определенной конечной скорости реагирующего иона. Это исключает простую интерпретацию поперечных сечений как константы скорости обычной бимолекулярной р-ции (сечение ~10^{-15} *см²*). Е. Ф.

74137. **Масс-спектрометрическое исследование активного азота. Джэксон, Шифф** (Mass spectrometric investigation of active nitrogen. Jackson D. S., Schiff H. I.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2333—2338 (англ.)

Масс-спектрометрическим методом исследован активный азот, взятый из центральной области разрядной трубки. Найдено, что отношение величин ионных токов при массовых числах 14 и 28 по сравнению с обычным азотом при том же давлении возрастает. Кривые эффективности ионизации для масс $m = 28$ одинаковы, а для $m = 14$ — различны. Исследование кривой Δm_{14} указывает на наличие двух процессов ионизации, характе-

ризующихся потенциалами появления $14,7_2 \pm 0,2_6$ и $16,1 \pm 0,3$ *эв*, первый из которых приписывается ионизации атомов азота, находящихся в основном состоянии. Наличие второго потенциала появления может быть приписано четырем возможным процессам, а именно: $N(^2D) \rightarrow N^+(^1S)$, $N(^4S) \rightarrow N^+(^1D)$, $N_2 \rightarrow N^+ + N_2 + e^-$ и $N_2^+ \rightarrow N^+ + N + e^-$, выбор между которыми сделать не удается. Показано, что в активном азоте ионы N_2^+ отсутствуют, и проводимость его объясняется присутствием свободных электронов в кснц-ии $\sim 1:10^7$ атомов азота. В. А.

74138. Спектр поглощения и квантовые уровни иона празеодима. I. Монокристаллы хлорида празеодима. Сэр, Сансьер, Фрид. II. Поглощение пленок из безводного фторида празеодима. Сэр, Фрид (Absorption spectrum and quantum states of the praseodymium ion. I. Single crystals of praseodymium chloride. Sayre Edward V., Sancier Kenneth M., Freed Simon. II. Anhydrous praseodymium fluoride in films. Sayre Edward V., Freed Simon), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2060—2065; 2066—2068 (англ.)

I. В области 2200—18 000 A с большой дисперсией исследован спектр поглощения монокристалла $PrCl_3$, разб. изоморфным LaF_3 при т-рах жидкого водорода и жидкого гелия. Для установления природы поглощающих центров были получены спектры поглощения монокристалла при направлении светового пучка вдоль кристаллографич. оси (C_3), а также в перпендикулярном направлении, причем в последнем случае был использован поляризованный свет, позволивший выделить π- и σ-компоненты спектра поглощения. Ввиду того, что симметрия окружения иона в кристалле C_{3V}, полосы поглощения в σ-спектре не повторяются в π-спектре и наоборот. Найдено, что аксиальный спектр поглощения совпадает с σ-спектром, т. е. поглощение связано с вынужденными электрич. дипольными переходами. Пользуясь правилами отбора для кристаллич. квантового числа μ, авторы произвели идентификацию наблюдаемых полос поглощения. Получены следующие результаты для основных переходов (в $см^{-1}$): 20 476 ($^3P_0$), 21 097 ($^3P_1$), 22 248 ($^3P_2$), 16 780 ($^1D_2$), 9810 ($^1C_4$), 6785($^3F_2$), 6347 ($^3F_3$). При т-ре жидкого водорода наблюдаются переходы с трех из пяти возможных возбужденных подуровней основного состояния $^3H_4$, отстоящих от линий основных переходов на 33, 97 и 131 $см^{-1}$. Отсутствие остальных двух объясняется недостаточной населенностью этих уровней при т-ре жидкого водорода и поэтому соответствующие переходы очень слабы.

II. В области 2200—18 000 A при т-рах жидкого H_2 и жидкого He исследованы спектры поглощения пленок безводн. PrF_3. Число наблюдаемых переходов и положение их согласуется как с данными, полученными для спектра $PrCl_3$ в предыдущей работе, так и с теоретич. числом, возможным при симметрии окружения иона празеодимия в решетке C_{2v}. По сравнению с $PrCl_3$ расщепление основного и возбужденных уровней в кристалле больше, поэтому при т-ре жидкого H_2 наблюдались переходы только с двух возбужденных подуровней основного состояния: 66 и 87,5 $см^{-1}$. При дальнейшем понижении т-ры до 4° K наблюдается обратимое резкое усиление некоторых полос и появление ряда новых. При этом не наблюдалось какихлибо макроизменений формы кристаллов. Предполагается, что при указанной т-ре равновесные положения ионов Pr в решетке не соответствуют симметрии C_{2v}, что приводит к изменению правил отбора. Если это предположение правильно, то PrF_3 должен обладать при низких т-рах ферроэлектрич. свойствами, как и титанат бария. В. А.

74139. Связь между строением и расщеплением термов у комплексов редкоземельных элементов. Холлек, Эккардт (Zusammenhang zwischen Struktur und Aufspaltungsbild bei Seltene Erden-Komplexen. Holleck Ludwig, Eckardt Dietrich), Z. Naturforsch., 1954, 9b, № 4, 274—275 (нем.)

Получены комплексы NaNdY (**I**) и NaNdZ (**II**), где Y-этилендиаминтетраацетат и Z-*o*-циклогександиаминтетраацетат, и исследованы спектры **I** и **II**. В обоих случаях наблюдается одинаковое расщепление термов. По мнению авторов, это объясняется тем, что поле у центрального атома Nd примерно одинаково в обоих комплексах См. РЖХим, 1955, 25590. М. П.

74140. Фосфоресценция твердых тел, содержащих ионы Mn^{2+} или Fe^{2+}. Оргел (Phosphorescence of solids containing the magnanous or ferric ions. Orgel L. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1958 (англ.)

Отмечается различие положения полосы в спектре поглощения (5080 A) и в спектре фосфоресценции (6100 A) ионов марганца в октаэдрич. комплексах. Наблюдаемое различие автор объясняет в рамках ранее развитых им представлений (РЖХим, 1956, 42294) меньшим радиусом иона Mn^{2+} в возбужденном состоянии, вследствие чего взаимодействие его с аддендами характеризуются большим значением постоянной Dq по сравнению с основным состоянием. Согласие с эксперим. данными имеет место для $Dq \approx 1100$ $см^{-1}$. В тетраэдрич. комплексах кристаллич. поле слабее, вследствие чего поглощение и эмиссия ионов Mn^{2+} должны быть смещены в сторону длинных волн. Аналогичное явление должно иметь место для ионов Fe^{2+}, система уровней которых близка к таковой для Mn^{2+}. В. А.

74141. Подтверждение аномальной флуоресценции азулена. Висванатх, Каша (Confirmation of the anomalous fluorescence of azulene. Viswanath Gorthi, Kasha Michael), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 574—577 (англ.)

Исследована люминесценция твердых р-ров азулена и его производных: 2,4,8- и 2,4,5-триметилазуленов и 1,4-диметил-7-изопропилазулена в ЭПА (изопентан—этиловый эфир — этиловый спирт — 5 : 5 : 2) при 77° K. В соответствии с данными, полученными ранее (РЖХим, 1956, 35006), установлено, что в отличие от обычных случаев излучение соответствует переходам не с наиболее низкого возбужденного уровня (S'), а со второго уровня (S''). При алкилировании азулена наблюдается смещение спектров излучения, соответствующее смещению второй (УФ) полосы поглощения. Обсуждаются возможные причины отсутствия излучения с уровня S' и фосфоресценции (переходы $T \rightarrow S$). П. Ф.

74142. Влияние растворителя на спектры флуоресценции. Изменение взаимодействия между растворенным веществом и растворителем в течение периода жизни возбужденного состояния молекулы растворенного вещества. Матага, Кайфу, Коидзуми (The solvent effect on fluorescence spectrum. Change of solute-solvent interaction during the lifetime of excited solute molecule. Mataga Noboru, Kaifu Yozo, Koizumi Masao.), Bull. Chem. Soc. Japan., 1955, **28**, № 9, 690—691 (англ.)

Влияние р-рителя на спектры поглощения определяется его действием на молекулу в равновесном основном состоянии и в неравновесном франк-кондоновском возбужденном состоянии, в то время как для спектров флуоресценции имеет место обратная картина. Поэтому смещение полос в спектре флуоресценции ($\Delta\sigma_f$) за счет взаимодействия с р-рителем отличается от такового в спектрах поглощения ($\Delta\sigma_a$). Исходя из теории Осика (РЖХим, 1956, 42295), авторы вывели следующее приближенное соотношение, связывающее $\Delta\sigma_f$ и $\Delta\sigma_a$ с параметрами р-рителя: $-hc(\Delta\sigma_f - \Delta\sigma_a) \approx \{2(D-1)/(2D+1) - 2(n^2-1)/(2n^2+1)\}(\mu_e - \mu_g)^2/a^3$, где D и n — соответственно диэлектрич. проницаемость и показатель

преломления р-рителя, μ_g, μ_e — дипольные моменты молекулы растворенного в-ва в основном и возбужденном состояниях и a — радиус онзагеровской ячейки. Полученное соотношение проверено на эксперим. данных по спектрам поглощения и флуоресценции р-ров α- и β-нафтолов и β-нафтилметилового эфира в бензоле, толуоле, бутилацетате, этилацетате, метилацетате, бутаноле, этаноле и метаноле. Эксперим. данные подтверждают линейный характер зависимости $\Delta\sigma_f - \Delta\sigma_a$ от $[2(D-1)/(2D+1) - 2(n^2-1)/(2n^2+1)]$. В. А.

74143. Правила отбора для молекул типа этана со свободным вращением. Бауман (Selection rules for a freely rotating ethane-type molecule. Bauman Robert P.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 13—15 (англ.)

Рассматриваются правила отбора колебательных переходов в молекулах типа этана со свободным вращением. Вероятность колебательного перехода между состояниями f и i пропорциональна $\int \Psi_f^* O \Psi_i d\tau$, где Ψ_f, Ψ_i — колебательные функции соответствующих состояний, а O — оператор дипольного момента M или поляризуемости α. Член, зависящий от угла внутреннего вращения θ, может быть выделен из Ψ в качестве сомножителя. Так как в случае свободного вращения M и α равны суммам соответствующих величин для двух половинок молекулы, а эти последние величины не зависят от θ, то вероятность колебательного перехода не зависит от θ. Поэтому правила отбора для молекулы со свободным вращением те же, что для любой ее конфигурации, т. е. соответствуют симметрии D_{3d}, а не симметрии D_3 или D_{3h}, как предполагалось ранее (Teller E., Topley B., J. Chem. Soc., 1935, 885; Howard J. B., J. Chem. Phys., 1937, 5, 442, 451). Показано, что этот же вывод следует и из рассмотрения симметрии нормальных колебаний. Эксперим. данные по диметилацетилену, в котором вращение свободно, подтверждают симметрию D_{3d}. Правила отбора для перфтордиметилацетилена также соответствуют симметрии D_{3d}, но для этого в-ва свободное вращение не доказано. Отклонения от указанной симметрии могут быть связаны с взаимодействием между колебаниями молекулы и ее вращением как целого, причем величина этого взаимодействия определяется массами и силовыми постоянными каждой данной молекулы. О. П.

74144. О резонансе Ферми и изотопическом эффекте в инфракрасном спектре четыреххлористого углерода. Туомикоски (On the Fermi resonance and isotope effect in the infrared spectrum of carbon tetrachloride. Tuomikoski P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2083—2084 (англ.)

Исследовано влияние межмолекулярного взаимодействия молекул CCl_4 в газообразном и жидком состояниях и в р-рах на расщепление полос поглощения в ИК-спектре вследствие резонанса Ферми и смещение частот, связанных с присутствием изотопич. молекул. Расщепление частот в р-рах и жидкости на первом обертоне дублета 765—790 $см^{-1}$ равно 1587—1518=69 $см^{-1}$, что близко к вычисленному значению (5/2) (791—762)=72 $см^{-1}$ в первом приближении теории возмущений. В газе межмолекулярное взаимодействие мало и расщепление частот из-за резонанса Ферми отсутствует. Учет колич. соотношения молекул с различным содержанием Cl^{35} и Cl^{37} позволил, используя потенциальную функцию Юрея — Бредли, интерпретировать вращательную структуру полосы 750—785 $см^{-1}$. При использовании кюветы для газа длиной 1 *м* найдены новые полосы у 978, 1011, 1070, 1114, 1220 и 12[illegible]0 $см^{-1}$. Е. П.

74145. Температурная зависимость интенсивности инфракрасного поглощения. Хьюз, Мартин, Коггешалл (Temperature dependence of infrared absorption. Hughes R. H., Martin R. J., Coggeshall N. D.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 489—490 (англ.)

Исследована температурная зависимость интегральной интенсивности полосы колебаний неассоциированной группы O—H в ИК-спектрах фенола, *н*-пентанола, *н*-гептанола, *н*-деканола, *н*-додеканола, 4-гептанола, 2,6-дитретбутил-4-метилфенола, 2,4-дитретбутилфенола и 2-третбутил-4-метилфенола. Найдено, что интегральная интенсивность этой полосы при повышении т-ры монотонно уменьшается, что объясняется ослаблением межмолекулярного взаимодействия при тепловом расширении жидкости. В. А.

74146. К вопросу о деформационных колебаниях в молекулах амидов. Васенко Е. Н., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 2, 97—99

Исследованы частоты деф. кол. в ИК-спектрах формамида в виде чистого в-ва (**I**) и в разб. р-ре CCl_4 (**II**). В случае **I** обнаружена интенсивная полоса 615 $см^{-1}$, в **II** — интенсивная и узкая полоса 632 $см^{-1}$. Полученные результаты объясняются тем, что образование межмолекулярных водородных связей в жидкости в большей степени препятствует свободному изменению угла между связями C=O и C—N, чем это имеет место в мономерной молекуле. Исследование спектра диэтилформамида и частично замещ. ацетамидов подтверждает правильность истолкования спектров **I** и **II** и указывает на независимость деф. кол. — изменения угла между связями C=O и C—N от длины цепочки заместителя водорода в группе NH_2. Отсутствие в спектре диэтилформамида полос при 680—760 $см^{-1}$, отмеченных ранее (Davies M., Hallam H. E., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, № 11, 1170) и предположительно отнесенных к деф. кол. группы NH_2 в незамещ. амидах, подтверждает данное выше отнесение деф. кол. группы NH_2. М. П.

74147. Инфракрасные спектры и строение кристаллов натрийацетатных комплексов U(VI), Np (VI), Pu (VI) и Am (VI). Сравнение длин связей металл — кислород с их силовыми постоянными. Джонс (Infrared spectra and structure of the crystalline sodium acetate complexes of U (VI), Np (VI), Pu (VI), and Am (VI). A comparison of metal — oxygen bond distance and bond force constant in this series. Jones Llewellyn H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2105—2107 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения и определены параметры элементарных ячеек кристаллов натрийацетатных комплексов $NaXO_2(CH_3COO)_3$ с X = U(VI), Np (VI), Pu (VI) и Am (VI). Найдено, что частоты иона ацетата практически одинаковы у всех соединений. Некоторые смещения наблюдаются лишь для полос колебаний иона MO_2^{2+} ν_1 и ν_2. Значения частот последних использовались для вычисления силовых постоянных связи M—O, для которых получены значения соответственно 0,715; 0,698; 0,675 и 0,612·10⁶ *дн/см*. Ход изменения силовых постоянных расходится с литературными данными (РЖХим, 1953, 6056), которые, по мнению автора, менее точны, поскольку при расчете использовались только данные по частотам антисимм. колебаний ν_3. Расстояния r_{M-O} меняются в том же порядке, хотя можно было бы ожидать обратного хода. Автор полагает, что это связано с возрастанием дополнительного взаимодействия с 5*f*-электронами, число которых увеличивается в ряду $U < Np < Pu < Am$. В. А.

74148. Интенсивность полосы поглощения в области ~1020 $см^{-1}$ в инфракрасных спектрах моно- и парадизамещенных бензола. Рандл, Уиффен, (The infra-red intensities of a band near 1020 cm^{-1} in mono- and para-substituted benzene derivatives. Randle R. R., Whiffen D. H.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 9—13 (англ.)

Измерена интенсивность полосы плоских колебаний C—H ~1020 $см^{-1}$ в ИК-спектрах р-ров бензола, то-

луола, этилбензола, *н*-пропилбензола, изопропилбензола, *н*-бутилбензола, *втор*-бутилбензола, *трет*-бутилбензола, фторбензола, хлорбензола, бромбензола, иодбензола, *п*-ксилола, *п*-фтортолуола, *п*-хлортолуола, *п*-бромтолуола, *п*-иодтолуола, *п*-дихлорбензола, *п*-бромхлорбензола, *п*-хлориодбензола, *п*-дибромбензола, и *п*-дииодбензола в CS_2. Найдено, что интенсивность исследуемой полосы линейно увеличивается с ростом суммарной массы заместителей, в то время как частота полосы уменьшается. Широкий интервал изменений значения интегральной интенсивности (от 0,073 до $1,78 \times 10^{-7}$ *см²/моль сек*) делает невозможным применение этой полосы для аналитич. целей. Причиной изменения интенсивности рассматриваемой полосы авторы считают то, что в соответствующем колебании с заметной амплитудой участвуют связи C — X. Это предположение подтвердилось при изучении поведения полос колебаний связей C — X. Интенсивность этих полос в отличие от полосы ~ 1020 *см*$^{-1}$ уменьшается с увеличением массы заместителя, т. е. колебание связей C — X также не проявляется в чистом виде. В соответствии с этим более характерным параметром является суммарная интенсивность этих полос. В. А.

74149. **Определение строения ацетилметилкарбинола с помощью инфракрасной спектроскопии. Дюкюло** (Détermination de la structure de l'acétylméthylcarbinol par spectrographie infrarouge. Duculot Camille), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1738—1740 (франц.)

Сопоставляются ИК-спектры ацетилметилкарбинола (**I**) в р-ре CCl_4 и кристаллич. состоянии и *втор*-бутилового спирта (**II**) в полярном и неполярном р-рителях в области частот вал. кол. OH и C = O, их обертонов и в области деф. кол. Частота 3616 *см*$^{-1}$, наблюдаемая в разб р-рах **I** и **II**, которой нет у бутанона, отнесена к вал. кол. свободной группы OH. Полоса 3481 *см*$^{-1}$, найденная только в **I**, относится авторами к вал. кол. в группе OH, связанной внутримолекулярной водородной связью (ВС). Частота 3555 *см*$^{-1}$, наблюдаемая в **I** и **II**, относится к группам OH в ассоциированных молекулах. Таким образом молекула **I** существует в двух конфигурациях — открытой (*A*) (3616 *см*$^{-1}$) и форме с внутримолекулярной ВС (*B*) (3481 *см*$^{-1}$). Полоса 1713,4 *см*$^{-1}$ относится к вал. кол. C = O, возмущенной ВС. В области деф. кол. частот найдены две частоты, относящиеся к форме *A* (1045 и 1250 *см*$^{-1}$) и *B* (1290 и 1355 *см*$^{-1}$). При дейтерировании последние полосы исчезают. Ю. Е.

74150. **Определение некоторых термодинамических постоянных ацетилметилкарбинола с помощью инфракрасной спектроскопии. Дюкюло** (Détermination, au moyen de la spectrométrie infrarouge, de quelques constantes thermodynamiques de l'acétyl-méthylcarbinol. Duculot Camille), C. r. Acad. sci., 1955, **24**, № 25, 1925—1927 (франц.)

Из частот OH и их двух обертонов (см. пред. реф.) для открытой формы ацетилметилкарбинола (**I**) и формы с внутримолекулярной H-связью (**II**) вычислены фундаментальные частоты и коэфф. ангармоничности **I** $3766 \pm \pm 1,5$ *см*$^{-1}$, $x_e = 0,02000 \pm 0,00011$ *см*$^{-1}$, **II** 3635 *см*$^{-1}$, $x_e' = 0,02117 \pm 0,00012$ *см*$^{-1}$. По этим данным, в предположении, что потенциальная энергия колебаний OH описывается функцией Морзе, определены энергии диссоциации и их разность $\Delta D = 11,76 \pm 1,62$ *ккал/моль*. Эта величина соответствует энергии образования водородной связи в **II**. Оценка интенсивности полос OH в **I** и **II** позволила определить константы равновесия и процент содержания этих форм в смеси; так, при т-ре 293° **I** содержит 17,45%, **II** 82,55%, $K = 4,73$; при т-ре 340° **I** 25,45%, **II** 74,55%, $K = 2,929$. Рассчитана теплота таутомеризации $\sim 2,3$ *ккал/моль*, а также разница свободных энергий **I** и **II** $-\Delta F = 904,23 \pm 32,47$ *кал/моль* и энтропии $-\Delta S_{293} = 3,48 \pm 1,804$ *кал моль/град*. Определенная из ур-ния $D = \Delta D_{OH} + \Delta D_{C=O} - \Delta H$ энергия связи O . . . H оказалась равной $10,780 \pm 2,239$ *ккал/моль*. Ю. Е.

74151. ***Цис-транс*-конфигурации и инфракрасные спектры поглощения эфиров некоторых циклопентан-β-оксикарбоновых кислот. Хирсьярви** (Die *cis-trans*-Konfigurationen und die Ultrarot-Absorptionsspektren der Ester einiger Cyclopentan-β-oxycarbonsäuren. Hirsjärvi Pekka), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 1, 12—25 (нем.)

Эфиры *цис*-β-оксикарбоновых к-т циклопентанового ряда, в противоположность их *транс*-аналогам, способны, кроме межмолекулярных водородных связей, приводящих к образованию ассоциатов, давать внутримолекулярные водородные связи с образованием кольцевой структуры. Изменение конц-ии неполярных р-рителей не должно существенно сказываться на интенсивности ИК-полос поглощения, обусловленных внутримолекулярной водородной связью, но должно влиять на полосы межмолекулярных водородных связей благодаря смещению равновесия в сторону диссоциации. Это открывает возможность определения *цис-транс*-конфигурации в соединениях этого класса. Автор снял ИК-спектры поглощения рацемич. диметиловых эфиров 5-оксикамфорной к-ты ряда борнеола (**I**) и 5-оксикамфорной к-ты ряда изоборнеола (**II**), диметиловых эфиров 5-оксиизофенхоновой к-ты ряда α-(**III**) и β-фенхола (**IV**), метиловых эфиров и *цис*- (**V**) и *транс*-(**VI**) борнеол-3-карбоновой к-ты при различных конц-ях CCl_4. Исследовалась также электропроводность σ этих соединений. Измерены коэфф. погашения (*k*) для полос связанных и свободных групп OH, и расчитаны относительные конц-ии связанных и свободных групп OH при различных разбавлениях. Полученные данные подтверждают *цис*-строение **I**, **III** и **V** и *транс*-строение **II**, **IV** и **VI**. Данные по измерению σ также подтверждают сделанные выводы, так как σ для *цис*-соединений меньше, чем для *транс*-соединений, напр., для **I** σ (в водн. р-ре) равна $6,85 \cdot 10^4$ *ом*$^{-1}$, в 0,25 *M* борной к-те 25,32; σ для II равна соответственно 3,70 и 3,61. Ю. Е.

74152. **Замещенные этаны. IV. Поворотные изомеры 1,1,2,2-тетрахлорэтана; отнесение нормальных колебаний. Зитлоу, Кливленд, Мейстер** (Substituted ethanes. IV. The rotational isomer of 1,1,2,2-tetrachloroethane: assignments to the normal vibrations. Zietlow James P. Cleveland Forrest F., Meister Arnold G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 142—146 (англ.)

С помощью матричного метода Вильсона рассчитаны частоты нормальных колебаний *транс*-изомера молекулы 1,1,2,2-тетрахлорэтана, а также некоторые частоты дейтерированной молекулы **I**. Получен ИК-спектр **I** в интервале 530—4000 *см*$^{-1}$ приведена кривая поглощения и сводная таблица частот ИК-спектра и спектра комб. расс. **I**. Проведено полное отнесение всех наблюдаемых частот как к типам колебаний, так и к поворотным изомерам (*транс*- и повернутому). Вычислен также ряд частот, не наблюдавшихся на опыте. О. П

74153. **Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния фторированных этиленов. VI. Фтортрихлорэтилен. Нильсен, Галиксон, Вуллетт** (Infrared and raman spectra of fluorinated ethylenes. VI. Fluorotrichloroethylene. Nielsen J. Rud, Gullikson C. W., Woollett A. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 1994—1996 (англ.)

Получены ИК-спектры в области 2—22μ (газ) и спектры комб. расс. с поляризационными измерениями (жидкость) $CCl_2{=}CClF$. Проводится анализ и дается отнесение всех наблюдаемых частот. К основным колебаниям отнесены (данные спектров комб. расс., **симметрия** C_s): 313 (оч. сл., $\delta(CCl_2)$, A''), 531 (с., 0,8, непл. деф. кол., A''), 174,4 (с., 0,75, деф. кол. A') 253 (**оч. с., 0,85, деф. кол.**;

A'), 364,2 (с., 0,40, δ (CCl_2), A'), 405 (ср., 0,85, δ (CClF), A'), 520,5 (оч. с., 0,60, δ (CClF), A'), 851 (оч. сл., ν (C — Cl), A'), 983 (сл., 0,9, ν (C — Cl и C — F), A'), 1173 (ср., 0,70, ν (C — F), A'), 1643,7 (оч. с., пол., ν (C = C), A'). Сообщение V см. РЖХим, 1954, 12404. Ю. Е.

74154 Исследование спектров комбинационного рассеяния газов с высоким разрешением. VI. Вращательный спектр симметричного тридейтеробензола. Лангсет, Стойчев (High resolution raman spectroscopy of gases. VI. Rotational spectrum of symmetric benzene-d_3. Langseth A., Stoicheff B. P.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 4, 350—353 (англ.)

На ранее описанной установке с высокой разрешающей силой (РЖХим, 1955, 2359) исследован вращательный спектр образца *симм*-$C_6H_3D_3$ 90%-ной чистоты. Для вращательных постоянных B_0 и D_J получены значения $0{,}1716_5 \pm 0{,}0001$ и $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ *см*$^{-1}$. Из найденного значения B_0 вычислен момент инерции $I^0_B = (163{,}06 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-40}$ *г см*^{2}, из которого с использованием ранее полученных значений для C_6H_6 и C_6D_6 (РЖХим, 1955, 3322) определены расстояния r_{C-C} и r_{C-H}. Вычисленные значения последних равны соответственно $1{,}397_4 \pm 0{,}001$ и $1{,}084 \pm \pm 0{,}005$ A. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 57264. В. А.

74155. Спектр комбинационного рассеяния замороженного раствора CS_2 в метилциклогексане. Сиркар, Кастха (Raman spectrum of frozen solution of CS_2 in methyl cyclohexane. Sirkar S. C., Kastha G. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2439 (англ.)

Ранее (Sirkar S. C., Indian J. Phys., 1936, **10**, 189) в спектре комб. расс. твердого CS_2 (**I**) были обнаружены две новых линии 70 и 81 *см*$^{-1}$, которые были приписаны ассоциатам **I**. С целью выяснения зависят ли интенсивности и частоты этих линий от окружающей среды, получен спектр комб. расс. замороженного р-ра **I** в метилциклогексане при —180°. В 50%-ном р-ре (который, по-видимому, неоднороден) интенсивность этих линий почти та же, что и в чистом **I**, но в 20%-ном р-ре они совершенно отсутствуют. Аторы указывают, что этот факт подтверждает отнесение указанных линий к колебаниям в ассоциатах, которые в разб. р-ре не образуются. О. П.

74156. Микроволновое поглощение и молекулярное строение жидкостей. XI. Времена релаксации трех почти сферических молекул в чистой жидкости и растворе. Холланд, Робертс, Смит (Microwave absorption and molecular structure in liquids. XI. The relaxation times of three nearly spherical molecules in the pure liquid and in solution. Holland Russel S., Roberts George N., Smyth Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 20—23 (англ.)

Измерены диэлектрич. постоянные и потери в чистых 1,1,1-трихлорэтане, 2,2-дихлорпропане и 2,2-динитропропане и в их разб. р-рах в гептане, парафиновом масле и CCl_4 при различной конц-ии. Измерения проведены при длинах волн 1,22; 3,22; 6,6; 10,7 и 30 *см* в интервале т-р 2—60°. Из полученных результатов вычислены крит. длина волны λ_m, соответствующая максимуму потерь, макроскопич. время релаксации $\tau_M = \lambda_m / 6\pi \cdot 10^{10}$ и микроскопич. или молекулярное время релаксации $\tau_\mu = (2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)\tau_M / 3\varepsilon_0$ (РЖХим, 1955, 13432). Найдено, что CH_3CCl_3, $(CH_3)_2CCl_2$ и $(CH_3)_3CCl$ имеют близкие значения τ_μ: $0{,}39 \cdot 10^{-11}$; $0{,}47 \cdot 10^{-11}$ и $0{,}35 \cdot 10^{-11}$ сек. соответственно при 20°, что объясняется близкими значениями вязкости $\eta = 0{,}84$; 0,71 и 0,50 *спуаз* при 20° и примерно равными значениями ван-дер-ваальсовых радиусов a молекул. Согласно Дебаю $\tau_\mu = 4\pi\eta a^3/kT$. Для $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ $\tau_\mu = 0{,}96 \cdot 10^{11}$/сек. при 60° и $\eta = 1{,}90$ *спуаз*; рост η сравнительно с тремя остальными жидкостями сильнее роста τ_μ. Для р-ров значения τ_M и τ_μ практически совпадают. Обнаружена примерная пропорциональность τ_μ вязкости η для молекул, близких по форме и размерам, и значительные отклонения при включении отличающихся молекул, напр., при использовании в качестве р-рителя парафинового масла; λ_m или τ_M в чисто полярной жидкости обычно больше, чем в разб. р-ре с тем же η, что объясняется заторможенностью движения молекул из-за диполь-дипольного взаимодействия в чистой жидкости. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 46266. Т. Б.

74157. Анализ градиента электрического поля в молекуле HCN. Бассомпьер (An analysis of the gradient of the electric field in HCN. Bassompierre André), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 260—263, Discuss., 274—281 (англ.)

Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 25567). С помощью найденной электронной волновой функции вычислен градиент электрич. поля, создаваемого электронами, в месте расположения ядра N. Добавляя градиент электрич. поля, создаваемого ядрами C и H (усредненный по нулевым колебаниям протона), определен полный градиент электрич. поля в месте расположения ядра N. Полный градиент электрич. поля направлен вдоль оси молекулы и равен $q = -2{,}729$ ат. ед. При использовании опытного значения энергии ядерного квадрупольного взаимодействия в HCN (Simmons, Anderson, Gordy, Phys. Rev., 1950, **77**, 77) вычислен квадрупольный момент ядра $N^{14}Q = 0{,}0071 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Т. Р.

74158. Влияние давления на ядерный квадрупольный резонанс Cl^{35} в $HgCl_2$. Дотрепп, Дрейфус (Effet de la pression sur la résonance quadrupolaire nucléaire de ^{35}Cl dans Cl_2Hg. Dautreppe Daniel, Dreyfus Bernard), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 6, 766—768 (франц.)

Спектр квадрупольного резонанса (КР) ядра Cl^{35} в $HgCl_2$ состоит из двух линий (РЖХим, 1953, 2743) с частотами $\nu_1 = 22{,}07$ *Мгц* и $\nu_2 = 22{,}26$ *Мгц*. С помощью уже описанной методики (РЖХим, 1956, 53687) авторы изучали влияние давления на частоту КР при комнатной т-ре. Вплоть до максим. употребленного давл. 800 *кГ см*$^{-2}$ обе частоты линейно уменьшались с возрастанием давления; $d\nu_1/dP = -72$ *гц кГ*$^{-1}$*см*^{2}, $d\nu_2/dP = -51$ *гц кГ*$^{-1}$*см*^{2}. Л. Ш.

74159. Моменты кривых поглощения в твердых растворах. Глебашев Г. Я., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 3, 612

С учетом обменных и дипольных сил взаимодействия между парамагнитными ионами в твердых р-рах вычислены моменты кривой резонансного парамагнитного поглощения нулевого, второго и четвертого порядка. Момент нулевого порядка (пропорциональный величине поглощенной энергии) равен $\nu_0 = \mathrm{Sp} \sum_j S^2_{xj} = N_0 f(\lambda/3) \times \times (2S+1)^{N_0 f}$, где $f = \bar{N}/N_0$ — относительное число узлов решетки, занятых парамагнитными ионами, $\lambda = S(S+1)$, S — спин иона. Второй момент $\overline{\Delta\nu}_2$ пропорционален f, четвертый $\overline{\Delta\nu}_4$ имеет члены, пропорциональные f и f^2. Поэтому моменты убывают с уменьшением конц-ии парамагнитных ионов. Отношение $\overline{\Delta\nu}_4/(\overline{\Delta\nu}_2)^2$ растет с убыванием f; можно ожидать, что при этом полуширина будет уменьшаться. Однако опыт показывает, что полуширина с разбавлением сначала растет, достигает максимума и затем убывает. Наблюдаемое увеличение полуширины с разбавлением объясняется тем, что при этом уменьшаются обменные силы, сужающие линию. К. В.

74160. Различные тиорадикалы в растворе серной кислоты. Уэрц, Виво (Multiple thio-radicals in sulfuric acid solution. Wertz John E., Vivo Juana L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2193—2194 (англ.)

Наблюдался электронный спиновый резонанс в р-рах H_2SO_4, содержащих различные тиосоединения; тиофенол, *п*-тиокрезол (I), дифенилдисульфид, тиантрен, α- и β-тионафтол. Р-ры изолировались от воздуха. В отличие от других авторов, обнаруживших в тиосоединениях одну линию, здесь было найдено две, *A* и *B*, с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС). Линия *A* имеет $g = 2{,}0151$ для всех в-в, линия *B* имеет $g = 2{,}0081$ для I и $g = 2{,}0078$ для остальных в-в. В I обе линии имеют одинаковую интенсивность, в остальных в-вах линия *A* слабее, чем *B*. Авторы считают, что линии соответствуют двум различным свободным радикалам (СР). Линии *B* соответствует СР типа тиантрена, если допустить, что неспаренный электрон локализован в пределах одного из колец и взаимодействует с 4 протонами, как в молекуле бензосемихинона (5 линий СТС). Для линии *A* можно предположить СР типа $(C_6H_5S)H^+$. *g*-Факторы этих радикалов отличаются от *g* для свободного электрона сильнее, чем *g* других органич. СР: это указывает на более сильную локализацию неспаренного электрона. Л. Я.

74161. Константы ядерного спинового взаимодействия в галогензамещенных олефинах. Мак-Коннелл, Рейлли, Мак-Лейн (Nuclear spin coupling constants in halogenated olefins. McConnell H. M., Reilly C. A., McLean A. D.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 479—480 (англ.)

Константы ядерного спинового взаимодействия *J* в $X_1X_2C = CX_3X_4$ (в *гц*) найдены из анализа спектров магнитного резонанса ядер H^1 и F^{19} (на частоте 40 *Мгц*) с помощью предложенной ранее теории (РЖХим, 1956, 6162) Z_{ij} определялось так, что $hJ_{ij}I_iI_j$ равно энергии *ij*-спинового взаимодействия (в *эрг*)

X_1	X_2	X_3	X_4	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{14}	J_{24}	J_{34}
H	F	Cl	Cl	81	—	—	—	—	—
H	H	F	F	~4	~1	34	34	~1	37
H	H	F	Cl	~3	8	40	—	—	—
F	F	H	Cl	41	<3	13	—	—	—
F	F	F	Cl	78	58	115	—	—	—
F	F	F	Br	75	57	124	—	—	—
F	F	F	CN	27	35	118	—	—	—
F	F	F	H	87	33	119	12	<3	72
F	F	F	CF_3	57	39	116	8	22	13
F	F	Cl	CF_3	—	—	—	12	21	—
Cl	F	Cl	CF_3	—	—	—	—	20	—

Отмечена большая разница в *J* внутри группы CF_2 для различных соединений и постоянство *J* для взаимодействия *транс* F — F. Л. Ш.

74162. Влияние растворенного кислорода на диамагнитную восприимчивость органических жидкостей. Френч, Гаррисон (The effect of dissolved oxygen on the diamagnetic susceptibility of organic liquids. French C. M., Harrison D.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 466—469 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 3370) исследуется ошибка, возникающая при измерении молярной диамагнитной восприимчивости в органич. жидкостях. Показано, что относительная ошибка (1,7%), предполагаемая предыдущими авторами, преувеличена. Для исключения влияния кислорода предлагается метод насыщения жидкостей водородом, в котором не требуются спец. ампулы. Найденные разности молярных восприимчивостей для жидкостей, насыщ. воздухом и свободных от воздуха, для бензола, ацетона, метилэтилкетона и диэтилкетоксима, равны соответственно: 0,40, 0,40, 0,59, $0{,}77 \cdot 10^{-6}$. Определение χ жидкостей относительно бензола как эталона позволяет уменьшить ошибку. Отмечается, что имеющиеся исследования зависимости χ жидкостей от т-ры не точны, ибо кол-во растворенного кислорода и его парамагнитная восприимчивость становятся тогда переменными. Если кислород в жидкости вступает в р-цию, дающую диамагнитное соединение, то влияние кислорода уменьшается. Это может объяснить более высокие значения χ для алифатич. альдегидов (РЖХим, 1956, 60793) по сравнению с изомерными кетонами. У. К.

74163. Вычисление потенциальных барьеров для этаноподобных симметричных волчков. Бак (Calculation of potential barriers for ethane-like symmetric tops. Bak Børge), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 918—919 (англ.)

Из микроволновых спектров следует, что при переходе молекул Aa_3Bb_3 от скрученной формы через потенциальный барьер происходит удлинение расстояния *AB* и уменьшение углов $\alpha A\alpha$ и $\beta B\beta$. Связи *Aa* и *Bb* переходят друг в друга, при постоянном расстоянии между точками, равноудаленными от оси *AB*. Потенциальная функция имеет вид $V = {}^3/_2 k_\alpha r_1^2 (\Delta\alpha)^2 + {}^1/_2 k_R (\Delta R)^2 + {}^3/_2 k_\beta r_2^2 (\Delta\beta)^2$. Высота барьера вычисляется из условий $\partial V/\partial(\Delta\alpha) = \partial V/\partial(\Delta\beta) = 0$ при численных значениях R, $r_1, r_2, k_R, k_\alpha, k_\beta$. Эти величины, а также численные значения ΔR, $\Delta\alpha$ и $\Delta\beta$ табулированы для молекул CH_3CH_3, CH_3CCl_3, CH_3CF_3, CH_3SiH_3, CH_3SiF_3. Вычисленные для этих молекул высоты барьеров равны 913, 1142, 1202, 571, 694 $см^{-1}$ (опытные соответственно 960, 1040, 1200, 558, 410 $см^{-1}$). М. К.

74164. Межмолекулярные эффекты в спектре кристалла нафталина. Крейг, Уолш (Intermolecular effects in naphthalene crystal spectra. Craig D. P., Walsh J. R.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 471—472 (англ.)

В работе вычисляются матричные элементы диполь-дипольного взаимодействия (Давыдов А. С. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. 1951; РЖХим, 1956, 38686) в кристалле нафталина; рассчитывается спектр поглощения кристалла для внутримолекулярных переходов, которым соответствуют полосы поглощения свободных молекул с $\lambda = 2750$ A и $\lambda = 2200$ A при разных отнесениях этих систем. На основании сопоставления с опытом линия поглощения 2200 A приписывается переходу $A_g - B_{3u}$; в кристалле этому переходу должны соответствовать две линии $\lambda = 2360$ A, поляризованная по оси *b* кристалла, и $\lambda = 1910$ A, поляризованная на оси *a* (ее интенсивность в 4 раза больше интенсивности первой). Линия поглощения 2750 A приписывается переходу $A_g - B_{2u}$. А. Л.

74165 К. Резонанс в органической химии. Уэланд (Resonance in organic chemistry. Wheland George Willard. New York, Willey; London, Chapman and Hall, 1955, xii, 846 pp., ill., Z. 6 (англ.)

74166 Д. Влияние алкильных групп в нитро- и нитрозофенолах. Финч (The effect of alkyl groups in nitro and nitroso phenols. Finch Gaylord Kirkwood. Doct. diss. Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1311 (англ.)

Исследовано влияние алкильных групп (CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9) в положениях 2; 2,6 и 3,5 на ИК- и УФ-спектры, точку плавления и кислотность *п*-нитро- и *п*-нитрозофенолов. М. П.

См. также: Структура молекул: неорганич. 74261, 74640, 74666, 74670; по рентген. данным 74194, 74198. Теория твердого состояния 74204, 74206, 74254. Энергия связей 74340, 74343, 74453. Спектры 74261, 74680, 74746, 74747, 74749—74752, 74754, 74758, 74773, 74781, 74809, 74829, 74831, 75030. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 74300. Магнитные св-ва 74250. Реакционная способность 74761, 74779. Межмол. взаимодействие и водородная связь 74748, 74577. Др. вопр. 74744

КРИСТАЛЛЫ

74167. Аналитический метод разрешения пиков на проекциях Фурье. Бернс (An analytical method of dealing with unresolved peaks in Fourier projections. Burns D. M.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 8, 517—518 (англ.)

Предложен метод разрешения пика на проекции электронной плотности, являющегося результатом наложения двух атомов. Этот сложный пик вытянут в направлении, проходящем через центры проекций атомов. Если x_1, y_1 и x_2, y_2 — координаты проекций центров одинаковых атомов на плоскость, то (предполагая, что проекция каждого атома описывается гауссовой кривой) $\rho(x, y) = \rho_0 \exp[-p\{(x-x_1)^2+(y-y_1)^2\}] + \rho_0 \exp[-p\{(x-x_2)^2+(y-y_2)^2\}] = 2\rho_0 \exp[-p\{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2+\Delta^2\}] \times \cos h 2p\{(x-x_0)\Delta_x + (y-y_0)\Delta_y\}$, где x_0 и y_0 — координаты пика, Δ_x и Δ_y — компоненты Δ (2Δ — расстояние между атомами). Натуральный логарифм этого выражения есть ур-ние эллипса с эксцентриситетом $\varepsilon = \sqrt{2p}\Delta$. С помощью нескольких значений эксперим. функции $\rho(x, y)$ вблизи максимума пика определяют величину 2Δ, и по значениям углов между осью эллипса и осями x и y — величину Δ_x и Δ_y. В. Ф.

74168. Подтверждение представления Паулинга-Кори о спиральных структурах при изучении природного геля шелка с помощью рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Краткий, Секора, Пильц (Eine Bestätigung der Pauiling-Corey'schen Helix-Vorstellung aus Röntgen-Kleinwinkelmessungen an nativem Seidengel. Kratky O., Sekora A., Pilz I.), Z. Naturforsch., 1954, **9b**, № 12, 803—804 (нем.)

При изучении рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами ренатурированного геля шелка (РЖХим, 1955, 11431) было обнаружено существование стержнеобразных частичек сравнительно большой толщины. В отличие от этого исследование тем же методом нативной освобожденной от оболочки шелкоотделительной железы свидетельствует о существовании в молекулярно-дисперсном состоянии α-спиральной структуры. Е. П.-К.

74169. Соотношения между фазами структурных факторов. Кокран (Relations between the phases of structure factors. Cochran W.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 8, 473—478 (англ.)

Получено статистич. соотношение между фазами структурных амплитуд для кристаллов, не имеющих центра симметрии: $\alpha(\mathbf{h}) = \alpha(\mathbf{h}') + \alpha(\mathbf{h}-\mathbf{h}')$ (1) (здесь $\alpha(\mathbf{h})$, $\alpha(\mathbf{h}')$ и $\alpha(\mathbf{h}-\mathbf{h}')$ — фазы структурных факторов $F(\mathbf{h})$, $F(\mathbf{h}')$ и $F(\mathbf{h}-\mathbf{h}')$ соответственно). Данное соотношение аналогично статистич. равенству Захариасена для центросимметричного кристалла. Доказательство этого соотношения основано на вычислении вероятностного распределения фазы $\alpha(\mathbf{h})$ отражения $\mathbf{h}$ при заданном значении модуля $|U(\mathbf{h})|$ и известных единичных амплитудах $U(\mathbf{h}')$ и $U(\mathbf{h}-\mathbf{h}')$. Общая ф-ла: $P(\alpha(\mathbf{h})) = \exp[-2X\sin^2 \times \{^1/_2(\alpha(\mathbf{h}) - \overline{\alpha(\mathbf{h})}\}]/2\pi \exp[-X] \cdot I_0(X)$ (1). Здесь $I_0(X)$ — функция Бесселя, $\overline{\alpha(\mathbf{h})} = \alpha(\mathbf{h}') + \alpha(\mathbf{h}-\mathbf{h}')$, $X = (2\varepsilon_3/\varepsilon_2^3) \times |U(\mathbf{h})U(\mathbf{h}')U(\mathbf{h}-\mathbf{h}')|$; $\varepsilon_k = \sum_{j=1}^{N} n_j^k$, $n_j = f_j / \sum_{j=1}^{N} f_j$ N — число атомов в ячейке. В случае одинаковых атомов $X = 2N|U(\mathbf{h})U(\mathbf{h}')U(\mathbf{h}-\mathbf{h}')|$. Если, кроме $|U(\mathbf{h})|$, известны $U(\mathbf{h}'_1)$, $U(\mathbf{h}-\mathbf{h}'_1)$, $U(\mathbf{h}'_2)$, $U(\mathbf{h}-\mathbf{h}'_2) \ldots U(\mathbf{h}'_m)$, $U(\mathbf{h}-\mathbf{h}'_m)$, то в ф-ле (1) $\alpha(\mathbf{h})$ является фазой функции $\sum_1^m U(\mathbf{h}'_m)U(\mathbf{h}-\mathbf{h}'_m)$, а $X = 2\varepsilon_3/(\varepsilon_2^3 + (m-1)\varepsilon_2\varepsilon_4 - m\varepsilon_3^2)|U(\mathbf{h})\sum_1^m U(\mathbf{h}'_m)U(\mathbf{h}-\mathbf{h}'_m)|$. В случае одинаковых атомов $X = 2N|U(\mathbf{h})\sum_1^m U(\mathbf{h}'_m)U(\mathbf{h}-\mathbf{h}'_m)|$. В отличие от центросимметричного случая, когда при благоприятных обстоятельствах можно определить структуру, не зная предварительно ни одного знака, при отсутствии центра симметрии этого сделать нельзя. Однако соотношение (1) оказывается полезным, если методом изоморфного замещения и подбором модели установлены предварительно фазы некоторых структурных факторов. Соотношение (1) более надежно для структур, составленных из близких по атомным номерам атомов; более надежно определяются фазы структурных факторов, имеющих большие единичные амплитуды. Рассматривается возможность применения статистич. равенства (1) при определении структур протеинов. И. О.

74170. Видоизменение метода наклонных рентгенограмм вращения. Бриндли (A modified form of the tilted-axis X-ray rotation diagram. Brindley G. W.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 4, 331—333 (англ.)

Рентгенограммы, полученные при вращении кристалла вокруг оси, наклоненной к плоскостям обратной решетки, облегчают индицирование и разделение накладывающихся отражений (Bunn C. W. и др., J. Scient. Instrum., 1944, **21**, 10—15). Такой метод особенно полезен при изучении кристаллов, где главная плоскость резко выявлена, как у слюды. Кристалл устанавливается параллельно одной из дуг гониометрич. головки своей главной плоскостью. Вдоль оси вращения головки устанавливается одна из коротких осей кристалла. Поворотом по дуге головки, параллельной главной плоскости, установленный кристалл наклоняют на 2—3° относительно оси обратной решетки, перпендикулярной главной плоскости. Слоевые линии разделяются каждая на несколько дополнительных, характеризуемых вторым индексом, связанным с осью поворота в главной плоскости кристалла. Для слюды рекомендуется параллельно плоскости дуги гониометрич. головки устанавливать плоскость скола (001), а в качестве оси вращения брать ось *b*. Приведена рентгенограмма слюды, снятая по рекомендуемой методике. М. У.

74171. К теории рассеяния рентгеновских лучей в газах, жидкостях, аморфных твердых телах, поликристаллах. I. Филипович В. Н., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 9, 1604—1621

Получены ф-лы рассеяния рентгеновских лучей макроизотропными телами (с учетом и без учета атомных факторов $f_j(s)$). Показано, что структурной характеристикой, получаемой в результате анализа Фурье, является функция $\varphi(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r})\,dv'$, где $\rho(\mathbf{r}')$ — электронная плотность. Для макроизотропных тел $\varphi(\mathbf{r})$ зависит только от $|\mathbf{r}| = r$ и определяется из ур-ния $r\varphi(r) = (1/2\pi^2)\int_0^\infty sI(s)\sin sr\,ds$, где $I(s)$ — интенсивность рассеяния, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$. Аналогично определяется и функция $\varphi_{ae}(\mathbf{r}) = \int \rho_{ae}(\mathbf{r}')\rho_{ae}(\mathbf{r}'+\mathbf{r})\,dv'$ в случае, когда введены атомные факторы, причем $I(s)$ должна быть поделена на средний атомный фактор, находимый по ф-ле $f_e^2(s) = \sum_{j=1}^m N_j f_j^2(s) / \sum_{j=1}^m N_j Z_j^2$, где Z_j — число электронов в атомах сорта j, m — число сортов. Обсуждаются вопросы точности получения функции $\varphi(\mathbf{r})$ или $\varphi_{ae}(\mathbf{r})$. Указывается, что основными источниками ошибок являются: 1) недостаточная разрешающая способность рентгеновского метода, связанная с применением конечных длин волн ($s \leqslant 4\pi/\lambda$), что приводит к размытию максимумов $\varphi(\mathbf{r})$ и появлению ложных деталей; 2) неточное вычитание газового рассеяния $I_{газ}(s) = \sum_{j=1}^m N_i f_j^2(s)$ из $I(s)$, что также приводит к появлению ложных максимумов, особенно заметных при малых s. Роль этой ошибки вообще говоря, возрастает с уменьшением длины волны λ применяемого излучения. В. Ф.

74172. О нахождении межатомных расстояний по кривым радиального распределения. Филипович В. Н., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 2, 417—421

Рассматривается вопрос о том, по какой из кривых $\varphi'(r)$, $r\varphi'(r)$, $r^2\varphi'(r)$ или $\varphi'_{ae}(r)$, $r\varphi'_{ae}(r)$, $r^2\varphi'_{ae}(r)$ (см. пред. реф.), получаемых методом анализа Фурье из рентгенограмм макроизотропных тел, следует определять межатомные расстояния. Показывается, что практически наиболее правильно их определять по кривым $r\varphi'(r)$ и $r\varphi'_{ae}(r)$, в частности, менее правильным является обычный способ определения по кривой радиального распределения $4\pi r^2\varphi'_{ae}(r)$. В. Ф.

74173. Прецизионное определение параметров решетки рентгеновским диффрактометром со счетчиком Гейгера. Смакула, Калнайс (Precision determination of lattice constants with a Geiger-counter x-ray diffractometer. Smakula A., Kalnajs J.), Phys. Rev., 1955, **99** № 6, 1737—1743 (англ.)

Описано использование рентгеновского диффрактометра со счетчиком Гейгера для прецизионного определения параметров решетки. Полученные этим методом значения параметров для очень чистых образцов Al, Ag, Ge, Si, CaF_2, CsJ, TlCl и TlBr хорошо согласуются с литературными данными. Авторы считают возможным достичь точности определения параметров решетки в $\pm 0{,}00002$ A, однако неопределенность в значениях длин волн рентгеновских лучей снижает абс. точность до 0,004%. С. Б.

74174. Аномальное рассеяние рентгеновских лучей алмазом. Хёрни, Вустер (The X-ray anomalous reflexions from diamond. Hoerni J. A., Wooster W. A.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 4, 187—194 (англ.)

Исследовано фотографич. методом Лауэ аномальное рассеяние рентгеновских лучей (экстрапятна) некоторыми кристаллами алмаза. Экстрапятна имеют форму симметричных конусообразных стержней, вытянутых по направлениям [100], [010], [001] обратной решетки. Пятна резко очерчены, интенсивность вдоль пятен убывает как $\sim 1/(aR)^{2.2}$, где R — расстояние от узла обратной решетки, через который проходит пятно. Авторы считают, что наблюденное ими соотношение между интенсивностями отдельных пятен и закон изменения интенсивностей вдоль каждого пятна можно объяснить, предположив, что кристаллы алмаза имеют доменную структуру: кристалл разбивается на дискообразные области трех типов, в которых имеются аномальные плоскости, параллельные плоскостям (100), (010) и (001). При этом аномалия состоит в том, что рассеивающая способность атомов С (атомные факторы $f_0(\mathbf{b})$, $\mathbf{b}$ — вектор обратного пространства) в различных последовательных плоскостях (параллельных, напр. (100)) различна и меняется по закону $f(\mathbf{b}, x) = f_0(\mathbf{b})(1 + \gamma(b_x)\Sigma\Gamma_n \exp 2\pi i K_n x)$, где $\gamma(b_x)$, Γ_n можно задать таким образом, что получится наблюдаемая на опыте картина рассеяния. Сделан вывод, что в исследованных кристаллах алмаза 4 тетраэдрич. связи атома С, вообще говоря, не эквивалентны друг другу. В. Ф.

74175. Влияние температуры на параметр решетки индия. Грехэм, Мур, Рейнор (The effect of temperature on the lattice spacings of indium. Graham J., Moore A., Raynor G. V.), J. Inst. Metals, 1955, **84**, № 4, 86—87 (англ.)

Рентгеновским методом определен коэфф. теплового расширения чистого In в интервале от —183 до +135°. Найденные коэфф. теплового расширения хорошо согласуются с данными предшествующих работ. Силы связи наиболее слабы в направлении оси c. Параметр c имеет максим. значение при комнатной т-ре, что приписано суммарному действию нормального теплового расширения и некоторого перераспределения электронных сил, вызванного изменением осевого отношения c/a. Н. Ш.

74176. К вопросу о фазовом переходе в кремнии. Вуд (The question of a phase transition in silicon. Wood Elizabeth A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4 508—509 (англ.)

Рентгенограммы порошков Si из различных источников (Si «высшей чистоты» фирмы Дюпон и поликристаллич. Si, полученный из газовой фазы взаимодействием $SiCl_4$ с H_2), снятые при 20, 700, 800 и 900°, указывают на отсутствие фазового превращения с образованием некубич. модификации Si (Heyd F. и др., Collection Czechoslov. Chem. Communs., 1947, **12**, 502). Дифференциальный термоанализ в интервале 20—1000° подтверждает этот вывод. А. Х.

74177. Взаимные прорастания Cu и Cu_2O при окислении и восстановлении. Еллинек, Менцель, Менцель-Копп (Die wechselseitigen Verwachsungen von Cu und Cu_2O nach Oxydation und Reduktion. Jellinek G., Menzel E., Menzel-Kopp Chr.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9-10, 802—803 (нем.)

Образцы Cu_2O слегка травились KCN и подвергались восстановлению в атмосфере H_2 при 3—10 *мм* рт. ст. в интервале т-р 300—600° в течение 2—10 сек. Слои восстановленной Cu исследовались электронографически и рентгенографически. Наблюдаются такие же ориентационные соответствия между Cu и Cu_2O, как при окислении Cu (Menzel E., Z. anorg. allgem. Chem., 1948, **256** 49;, Ann Phys., 1949, 5, 163). Возможны два типа ориентационных соответствий: «параллельное» расположение ([110] Cu_2O ‖ [110]Cu; (110)Cu_2O ‖ (110)Cu и т. д.) и «антипараллельное» ([110] Cu_2O‖ [110]Cu; (111)Cu_2O ‖ (111)Cu, (110)Cu_2O ‖ (113)Cu; (111)Cu_2O ‖ (001)Cu; (110)Cu_2O ‖ (111)Cu). Кроме линий текстурованной Cu, при восстановлении наблюдаются линии нетекстурованной Cu, а также линии фазы, не отождествляемой с Cu. С. В.

74178. Кристаллическая структура селенида олова SnSe. Окадзаки, Уэда (The crystal structure of stannous selenide SnSe. Okazaki Atsushi, Ueda Ikuhiko), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 470 (англ.)

Соединение SnSe получено нагреванием стехиометрич. кол-в Sn и Se и исследовано рентгенографически (метод колебания; излучение Cu-K_α, Ni-фильтр). Параметры решетки: a 4,46, b 4,19, c 11,57 A, $Z = 4$, ф. гр. *Pcmn*. Координаты атомов определены по двумерным проекциям Паттерсона и Фурье: Sn x 0,103, y 1/4, z 0,118; Se 0,479, 1/4, 0,855 ($R = 0{,}24$). SnSe имеет искаженную структуру типа NaCl и изоморфен GeS и SnS. Расстояния Sn—Se: 2,77 (1), 2,82 (2), 3,35 (2), 3,47 (1). Л. К.

74179. Кристаллическая структура KPb_2. Гильде (Die Kristallstruktur des KPb_2. Gilde D.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 1—3, 142—143 (нем.)

KPb_2 получали длительным сплавлением в атмосфере N_2 при 300° стехиометрич. кол-в K и Pb. По дебаеграмме определено: гексагональная сингония, a 6,66, c 10,76 A, структурный тип $MgZn_2$; параметры атомов (определены методом проб): $u = -1/_6$, $v = 1/_{16}$. Межатомные расстояния в A (в скобках теоретич.): K—K 4,04 (4,67); Pb — Pb 3,33 (3,46); K—Pb 3,91 (4,07). Л. К.

74180. Металлографическое и рентгенографическое исследование сплавов системы германий — родий. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С., Кристаллография, 1956, **1**, № 2, 205—208

На основании т-р плавления сплавов, металлографич. и рентгенографич. данных намечены контуры участка диаграммы плавкости (ДП) системы Rh — Ge. Обнаружено существование четырех соединений: Rh_3Ge_4 (**I**), RhGe (**II**), Rh_5Ge_3 (**III**) и Rh_2Ge (**IV**). Предполагается, что **I** и **III** образуются по перитектич. р-ции. Соединениям **II** и **IV** отвечают максимумы на ДП. При сплавлении компонент эти соединения образуются со значительным выделением тепла. Растворимость Rh в Ge и Ge в Rh рентгенографически не обнаружена. Определена плотность и измерена микротвердость соединений в системе Rh — Ge. По лауэ-

граммам установлена принадлежность **I** к тетрагональной сингонии с периодами *a* 5,7; *c* 10 А. М. К.

74181. Прецизионные измерения параметров решетки синтетического пирита. Лепп (Precision measurements of the cell edge of synthetic pyrite. Lepp Henry), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 3-4, 347—349 (англ.)

Для пирита, полученного при нагревании в атмосфере CO_2 стехиометрич. кол-в Fe и S при 540°, величина *a* 5,4066±0,0003 kX (образец I); у препарата, полученного действием H_2S на синтетич. сидерит при 350°, *a* 5,4055±±0,0007 (образец II); для пирита, полученного действием H_2S на $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ при 200°, *a* 5,4053±0,0007 (образец III). Препараты II и III содержали примесь пирротина. Полученные результаты сравниваются с данными для природных пиритов. Некоторое уменьшение *a* для II и III объяснено уменьшенным кол-вом S в соединении. Л. К.

74182. Кристаллографическое исследование системы теллур — иод. Блэкмор, Эйбрахамс, Калнайс (A crystallographic study of the tellurium — iodine system. Blackmore W. R., Abrahams S. C., Kalnajs J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 295—296 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование соединений, полученных при изучении системы Te — J, и отвечающих стехиометрич. ф-лам TeJ_4 (**I**) и Te_nJ_n (предположительно Te_2J_2) (**II**). При исследовании использовались методы Вейссенберга, прецессии и порошка (λ Mo-K_α и Cu-K_α) Параметры решетки: **I** *a* 13,54, *b* 16,73, *c* 14,48A; *n* = 16, ф. гр. *Pnma* или $Pn2_1a$; **II** *a* 8,23, *b* 30,00, *c* 9,97A; *n* = 16 Te_2J_2, ф. гр. *Cmma* или *Cm2a*. Были исследованы также тетрагональные кристаллы (**III**), обнаруженные в небольшом кол-ве при одном из опытов. Недостаток материала не позволил провести хим. анализ полученного соединения; авторы предполагают, что **III** — тетрагональная модификация TeJ_4 с *a* 16,12, *c* 11,20A; *n* = 16, ф. гр. $I4_1/amd$. Ю. П.

74183. К вопросу о существовании кристаллической окиси кремния (SiO). Геллер, Термону (On the question of the existence of a crystalline SiO. Geller S., Thurmond C. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5285—5287 (англ.)

Опровергается утверждение Хока и Джонстона (РЖХим, 1955, 13459) об образовании кристаллич. SiO при взаимодействии Si и стеклообразной SiO_2 при 1300°. Сравнением рентгенограмм, полученных этими авторами, с рентгенограммой смеси β-кристобаллита и β-SiC (куб. форма) показана их тождественность. Превращение стекла в кристобаллит катализируется, по-видимому, весьма активным тонкодисперсным C, образовавшимся при крекинге органич. полимера, который был использован при приготовлении образца. Скорость образования и разложения SiO при т-рах >1180° очень высока и потому существование SiO при 1300° мало вероятно. С. Б.

74184. Образование шпинели FeO·Al_2O_3 и смешанных кристаллов ее с Fe_3O_4 и Al_2O_3. Гофман, Фишер (Bildung des Spinells FeO·Al_2O_3 und seiner Mischkristalle mit Fe_3O_4 und Al_2O_3. Hoffmann Alfred, Fischer Wilhelm Anton), Z. phys. Chem. (BDR), 1956, **7**, № 1-2, 80—90 (нем.)

Описан синтез и приведены результаты рентгенографич. исследования герцинита FeO·Al_2O_3 (**I**) и твердых р-ров этой шпинели с Fe_3O_4 и Al_2O_3. Образцы шпинели **I** получены при нагревании смесей FeO и Al_2O_3 в атмосфере Ar при т-рах 600—1800°, фазы переменного состава — в результате нагревания FeO, Fe_2O_3 и Al_2O_3 на воздухе при т-рах 1400—1600°. Синтезированные продукты исследовались методом порошка (λ Co); отражения регистрировались ионизационным способом. Было установлено, что параметры решеток *a* образцов шпинели **I**, полученных при различных т-рах, зависят от т-ры р-ции и особенно сильно в интервале 1500—1800° (убывают с увеличением т-ры образования шпинели). В результате рентгенографич. изучения фаз переменного состава $Fe^{2+}Al^{3+}_{2-u}Fe^{3+}_{u}O_4$ со структурной ф-лой общего вида $Fe^{2+}_{1-y-z}Fe^{3+}_{y+v}Al^{3+}_{z-v}(Al^{3+}_{2-x-y-z-w}Fe^{3+}_{x+w}Fe^{2+}_{y+w})O_4$ авторами выделены области составов, отвечающие 3 типам строения исследованных шпинелей. 1. Нормальный тип, $0 \leqslant u \leqslant 0{,}10$ с $0 \leqslant x \leqslant 0{,}10$ и $y = z = v = w = 0$. 2. Переходный тип строения, $0{,}10 \leqslant u \leqslant 0{,}30$ с $x = 0{,}10$, $0 \leqslant y \leqslant 0{,}20$, $0 \leqslant z \leqslant 0{,}80$ и $v = w = 0$. 3. Инвертированные структуры, $0{,}30 \leqslant u \leqslant 2{,}00$ с $x = 0{,}10$, $y = 0{,}20$, $z = 0{,}80$, $0 \leqslant v \leqslant 0{,}80$, $0 \leqslant w \leqslant 0{,}90$ и $v > w$ для $v < 0{,}80$. При исследовании системы **I** — Fe_3O_4 установлен непрерывный ряд твердых р-ров, в системе **I** — Al_2O_3 установлена ограниченная смесимость компонентов, от 0 до 21,2 мол. % Al_2O_3. Растворимость Al_2O_3 в **I** резко возрастает в присутствии ионов Fe^{3+}. Ю. П.

74185. Хлороплатоат калия, K_2PtCl_4. Старицкий (Dipotassium platinum tetrachloride, K_2PtCl_4. Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 915—916 (англ.)

Проведено морфологич. изучение кристаллов K_2PtCl_4: тетрагональные кристаллы красного цвета, *a* 7,017, *c* 4,131 ± 0,003 A, ρ (рент.) 3,389, *n* = 1, ф. гр. *P4/mmm*. Показатели преломления: $n_m = 1{,}6815$; $n_p = 1{,}5535$. Приведены значения *I* и *d* порошкограммы (λCu-K_α). Л. К.

74186. О кристаллической структуре $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. Кемпбелл (Note on the crystal structure of sodium dichromate dihydrate. Campbell J. A.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 192 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллов $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ с применением методов вращения и Вейссенберга. Параметры решетки: *a* 6,05, *b* 10,5, *c* 12,6A, β 94,9°; *n* = 4, ф. гр. $P2_1/m$. На основании анализа проекций Паттерсона установлено наличие спаренных атомов Cr, лежащих в плоскостях *m*; расстояния Cr—Cr ~3,2A. Поэтому ф-ла изученного соединения не может быть записана в виде $Na_2(HCrO_4)_2 \cdot H_2O$ (как можно было предполагать до структурного исследования). Ю. П.

74187. Кристаллическая структура волластонита. Мамедов Х. С., Белов Н. В., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 3, 463—466

Приводятся результаты рентгенографич. исследования кристаллич. структуры волластонита $CaSiO_3$. Использовавшийся эксперим. материал — рентгенограммы вращения и рентгенгониометрич. развертки четных слоевых линий (вращение вокруг *y*-оси). Структура расшифрована по проекциям электронной плотности ρ (*xz*) с учетом тесного структурного родства волластонита и ксонотлита (РЖХим, 1956, 46119, 70963). В работе приведены координаты всех атомов для обоих аспектов рассмотрения структуры — моноклинного (*A*) и триклинного (*B*): *A* *a* 15,33, *b* 7,27 (с псевдопериодом *b′* 3,64), *c* 7,07, β 95°24′; *n* = 12, ф. гр. $P2_1/a$; B *a* 7,88, *b* 7,27, *c* 7,07 kX, α 90°, β 95°16′, γ 103°22′; *n* = 6, ф. гр. $P\bar{1}$. Как и в случае ксонотлита, основу структуры волластонита составляют колонки из Ca-октаэдров, идущие вдоль *b*-оси (тригон. призмы ксонотлита становятся в волластоните октаэдрами). Колонки Ca-октаэдров, соединяясь по 3, образуют ленты (в ксонотлите — слои, «стенки» ∥ (001.) Цепочки из Si-тетраэдров, тянущиеся вдоль *b*, не сдваиваются (ксонотлит), а остаются одинарными, отвечая пироксеновому составу $[SiO_3]_\infty$. Свободные вершины Si-тетраэдров соединены с теми вершинами Ca-октаэдров, которые в ксонотлите заняты группами OH^-. Расстояния Si — O 1,52—1,64, Ca — O, 2,32—2,40 kX. Ю. П.

74188. Кристаллическая структура моногидрата монокальцийфосфата, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Мак-Леннан, Биверс (The crystal structure of monocalcium phosphate monohydrate, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. MacLennan

G., Beevers C. A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 187—190 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (**I**). Кристаллы **I** получены при медленном охлаждении р-ра $Ca(OH)_2$ в H_3PO_4. При исследовании использовались методы качания и Вейссенберга (излучение Cu-*K*). Параметры решетки: *a* 5,61, *b* 11,89, *c* 6,46*A*, α 98°36′, β 118°0′, γ 83°23′, *n* = 2, ф. гр. $P\bar{1}$. Координаты атомов в структуре определены по проекциям Паттерсона и синтезам Фурье электронной плотности. Величины факторов достоверности: $R_{ökl}$ 0,214, R_{hk0} 0,230, R_{h0l} 0,287. Межатомные расстояния в структуре: P—O 1,43—1,64, Ca—O 2,30—2,74, Ca—H_2O 2,49A. Среднее расстояние O—O в тетраэдре PO_4 2,48A. Величины углов между связями O—P—O находятся в пределах 102,5—116,5°. Основу структуры **I**, так же как и в случае брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (РЖХим, 1954, 49424), составляют изогнутые слои состава $[CaPO_4]$, параллельные (010); в промежутках между этими слоями находятся, в отличие от брушита, кроме молекул H_2O, также ионы PO_4^{3-}. Структурные особенности **I** хорошо согласуются с пластинчатой формой кристаллов, а также объясняют тенденцию кристаллов **I** к двойникованию и образованию ориентированных прорастаний с гипсом, основные черты структуры которого сходны с **I**. Ю. П.

74189. Рентгенографическое и спектрографическое исследование баццита. Хуттенлохер, Хюги, Новацкий (Röntgenographische und spektrographische Untersuchungen an Bazzit. Huttenlocher H., Hügi Th., Nowacki W.), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1954, 34, № 2, 501—504 (нем.)

См. предварительное сообщение РЖХим, 1955, 36733.

74190. Параметры элементарной ячейки и пространственная группа раувольсцана. Рей (The unit-cell dimensions and space group of rauwolscane. Ray L.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 199 (англ.)

В дополнение к более раннему сообщению (РЖХим, 1956, 70975) указаны простые формы ({100}, {010}, {001}, {101} и {011}) и показатели преломления (n_p = 1,490, n_m = 1,616, n_g = 1,650; V_z = 64°, $2V_x$ = 52°) ромбич. кристаллов раувольсцана. Установлена ф. гр. $P2_12_12_1$. У. А.

74191. Смешанные галогенид—кобальтинитриты щелочно-земельных металлов. Феррари, Кавалька, Коги (Alogeno-cobaltiesanitriti di metalli alcalino-terrosi. Ferrari Adolfo, Cavalca Luigi, Coghi Leandro), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 12, 1710—1716 (итал.)

Рентгенографически исследованы комплексные соединения $M_2^{2+}[Co(NO_2)_6]X \cdot 8H_2O$, где M^{2+}= Ca, Sr, X = Cl, Br, полученные медленным испарением водн. р-ров. Дебаеграммы $Ca_2[Co(NO_2)_6]Br \cdot 8H_2O$, $Ca_2[Co(NO_2)_6]Cl \cdot 8H_2O$ и $Sr_2[Co(NO_2)_6]Br \cdot 8H_2O$ аналогичны, тогда как дебаеграмма $Sr_2[Co(NO_2)_6]Cl \cdot 8H_2O$ совершенно отлична. Кристаллы $Ca_2[Co(NO_2)_6]Br \cdot 8H_2O$ — гексагональные призмы; параметры решетки: *a* 7,24, *c* 10,57 A, $\rho_{(выч.)}$ 2,212, $\rho_{(экс.)}$ 2,15, Z = 1. Положение групп и атомов: $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ в 000, Br^- в 001/2, Ca^{2+} в 1/3 1/3 *z* и 2/3 1/3 *z*. В. Г.

74192. Рентгенографическое изучение никотинатов двухвалентных серебра и меди. Чакрабурти, Банерджи (An X-ray study on bivalent silver and copper nicotinate compounds. Chackraburtty D. M., Banerjee B.), Indian J. Phys., 1955, 29, № 7, 357—360 (англ.)

Приведены рентгенографич. данные (значения *I* и *d*) для $Ag[C_6H_4O_2N]_2$ (РЖХим, 1956, 35609) и $Cu[C_6H_4O_2N]_2$. Указывается на возможный изоморфизм обоих соединений. В-ва эти парамагнитны, μ_B равно 1,74 и 1,89 соответственно для Ag- и Cu-соединений. В. Г.

74193. О структуре диметиламин — трифторид бора. Геллер (Note on the structure of dimethylamine — boron trifluoride. Geller S.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 2, 120 (англ.)

На основе ранее описанного статистич. метода (Hauptman H., Karle J., ACA Monograph, 1953, № 3; РЖХим. 1953, 6081) доказывается отсутствие центра инверсии в структуре $(H_3C)_2HN \cdot BF_3$. Приводятся значения $|\overline{E}|$, $|\overline{E}|^2$, и $|\overline{E^2-1}|$ для центросимметричного, нецентросимметричного и исследуемого кристаллов: $|\overline{E}|$=0,798; 0,886; 0,786; $|\overline{E^2}|$ = 1,00; 1,00; 1,00; $|\overline{E^2-1}|$ = 0,968; 0,736; 0,657; ф. гр. кристаллов *Pc* при *n* = 2. М. П-К.

74194. Кристаллическая и молекулярная структуры гетероциклических соединений. II. α-феназин. Хербштейн, Шмидт (The crystal and molecular structures of heterocyclic compounds. II. α-Phenazine. Herbstein F. H., Schmidt G. M. J.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 7, 406—412 (англ.)

По данным ранее опубликованной работы (часть I см. РЖХим, 1956, 18570) дано обсуждение структуры кристаллов α-феназина и связи между упаковкой молекул и оптич. и магнитными свойствами кристаллов. Расположение молекул в кристаллах α-феназина аналогично расположению молекул в кристаллах коронена и отличается от расположения молекул в кристаллах β-феназина, антрацена и др. Для известных ранее показателей преломления кристалла α-феназина (Wood R. G., Williams G., Philos. Mag., 1941, 31, 115) показано, что направление n_g совпадает с направлением длины молекулы L, n_p— с направлением ее ширины *M*. Вычисленные на основании магнитных свойств кристаллов молекулярные магнитные восприимчивости, отнесенные к осям молекулы *L*, *M*, *N*, показывают, что степень делокализации связей в молекулах феназина и антрацена близка друг другу. Кривые зависимости межатомного расстояния от порядка связей C—C и C—N, полученные по методу молекулярных орбит, показывают вполне удовлетворительное совпадение вычисленных и опытных величин для молекулы феназина, а также для связи C—C в молекулах пиразина, пиридина, пиримидина, меламина и тетраметилпиразина. Е. Ш.

74195. Кристаллографические данные для цинхонина $C_{19}H_{22}N_2O$. Парецкин (Crystal data on cinchonine, $C_{19}H_{22}N_2O$. Paretzkin B.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 2, 201—202 (англ.)

Рентгенографически изучены кристаллы цинхонина $C_{19}H_{22}N_2O$; при исследовании использовались методы прецессии и порошка (цилиндрич. камера диам. 114,6 *мм* и диффрактометр). Параметры решетки: *a* 11,20, *b* 7,20, *c* 10,80 A, β 108°; *n* = 2, ф. гр. $P2_1$ или $P2_1/m$. Приведены величины I_{hkl} и d_{hkl} (разрешение ряда близких линий получено только с помощью диффрактометра). Ю. П.

74196. Некоторые данные о структуре кристаллов хлорзамещенного витамина B_{12}. Кампер, Ходжкин (Some observations on the crystal structure of a chlorine-substituted vitamin B_{12}. Kamper M. J., Hodgkin Dorothy Crowfoot), Nature, 1955, 176, № 4481, 551—553 (англ.)

Хлорзамещенное производное витамина B_{12} (замещены на Cl две метильные группы) получено биосинтетически по ранее описанному методу (РЖХимБх, 1955, 17514). Хлорзамещенные кристаллы изоморфны воздушно-сухим кристаллам витамина B_{12}. Для них была построена проекция электронной плотности вдоль направления [001] с использованием знаков структурных амплитуд, определенных ранее для витамина B_{12}. Полученные результаты в комбинации с ранее полученными данными позволили выявить положение атомов Cl. Учет положения этих атомов позволил определить знаки дополнительных членов в суммировании. Следующий этап суммирования привел

к более четкому выявлению ранее предполагавшихся положений атомов в витамине B_{12} (РЖХим, 1956, 3226). Н. А.

74197. Новая кристаллическая модификация рибонуклеазы. Магдофф, Крик (A new crystal form of ribonuclease. Magdoff Beatrice S., Crick F. H. C.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 8, 468—472 (англ.)

Рентгенографически исследована новая кристаллич. модификация рибонуклеазы: рибонуклеаза VI, полученная при кристаллизации в присутствии тетраиодфенолфталеинсульфоната. Кристаллы представляют собой вытянутые пластинки с отношением осей 1 : 10 : 2,5. Параметры решетки: a 70,60, b 38,99, c 51,65 А, β 103,96°, ф. гр. C 2. Кристаллы обладают большим плеохроизмом, что связано с параллельным расположением плоских молекул красителя в кристалле. Интенсивности $h0l$ и $0k0$ рефлексов измерены на спектрографе со счетчиком Гейгера; с помощью счетной машины IBM построены Паттерсоновские проекции. Полученные проекции на плоскость (010) совпадают с проекциями одной из модификаций рибонуклеазы (рибонуклеаза II) при небольшом повороте координатных осей. Сравнение этих проекций позволило определить приблизительные положения молекул в ячейках обоих модификаций. Н. А.

74198. Электронографическое определение структуры $Tl_2Sb_2Se_4$. Пинскер З. Г., Семилетов С. А., Белова Е. Н., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6, 1003—1006

Образцы для исследования готовились возгонкой в вакууме сплава указанного состава на целлулоидные пленки с последующим прогревом при 100° в течение 30—40 мин. Из электронограмм типа косых текстур установлена ромбич. решетка с параметрами: a 4,18, b 4,50, c 12,00 А; ф. гр. D_{2h}^{19}; $n = 1$; ρ 7,08. Координаты атомов определены построением синтезов Паттерсона и Фурье; Sb в (a), Tl в (c), Se в (h), $y = 0{,}500$; $z = 0{,}272$. Атомы Tl и Sb образуют центрированные плоские сетки с расстоянием Tl — Sb 3,07А. Между двумя соседними сетками расположены параллельно оси X зигзагообразные цепочки из атомов Se с расстоянием Se — Se 2,15 А и валентным углом 152°. С. С.

74199. Нейтронографический анализ монокристаллов тетрагонального $BaTiO_3$. Фрейжер, Даннер, Пепинский (Single-crystal neutron analysis of tetragonal $BaTiO_3$. Frazer B. C., Danner H. R., Pepinsky R.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 745—746 (англ.)

Исследование смещений атомов Ba, Ti и O в тетрагональной модификации $BaTiO_3$ (**I**) более сложно, чем в $PbTiO_3$ (**II**), вследствие малости тетрагональных искажений в **I**. Определение величин δz оказалось возможным провести нейтронографически на монокристаллах **I**. Последние имели размер 12 × 2,5 × 0,38 *мм*. Во время съемки монокристалл помещался в электрич. поле (9200 *в/см*) для достижения взаимнопараллельной ориентировки доменов. Наблюдалось 50 независимых отражений типа $h0l$ (λ 1,063—0,905 А). Обычным расчетом методом проб и ошибок найдено $\delta z_{Ti} = 0{,}014$, $\delta z_{O(1)} = -0{,}023$, $\delta z_{O(2)} = -0{,}014$ (при $\delta z_{Ba} = 0$). При изотропных постоянных температурной поправки: $B_{Ba} = 0{,}273$, $B_{Ti} = 0{,}152$, $B_{O(1)} = 0{,}334$ и $B_{O(2)} = 0{,}267$, $R = 0{,}0296$. Абс. смещения (при a 3,995 и c 4,034 А) составляют: для Ti 0,06, для O (1) — 0,09, для O (2) — 0,06 А, причем атомы Ti и O смещаются в противоположных направлениях. Отмечается принципиальная тождественность смещений в **I** и **II**, если рассматривать искажения относительно кислородного каркаса. Однако в отличие от **II** (где $\delta z_{O(1)} = \delta z_{O(2)}$) в **I** это равенство смещений не сохраняется. Р. О.

74200. Конические кристаллы графита. Цудзуку, Комода (Conical crystals of graphite. Tsuzuku Takuro, Komoda Tsutomu), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 90 (англ.)

При помощи электронного микроскопа наблюдались искусств. дискообразные кристаллы графита, полученные нагреванием газовой сажи до 2500°. Коничность кристаллов доказана тем, что они из обнаруживают на электронограммах идеальных полукружий, дают точечные диффракционные кольца с эллипсами и диффузными полосами. Рассмотрено поведение винтовой дислокации при деформации конич. кристалла. Н. И.

74201. Электронооптические исследования селена. Тейс (Elektronenoptische Untersuchungen an Selen. Theis W.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 6, 503—504 (нем.)

При конденсации паров Se на нагретой до 130° подложке в электронном микроскопе наблюдаются разнообразные формы кристаллов, меняющиеся на разных стадиях от сферолитов гексагональной модификации Se до палочкообразных частиц. Нагревание конденсата на подложке до т-ры, близкой к точке плавления Se, приводит к развитию изогнутых бесструктурных поверхностей и по мере приближения к точке плавления имеет место уменьшение доли кристаллизированного в-ва в слое конденсата. Л. Р.

74202. Электронномикроскопическое исследование спекания кристаллов двуокиси титана. Дорин В. А., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 4, 577—580

Проведено электронномикроскопич. исследование спекания порошка TiO_2 при нагревании до 800—1400°, а также под действием облучения электронами в электронном микроскопе. Показаны последовательные стадии процесса: исчезновение острых углов у кристаллов, образование перемычек между конгломератами, значительное уплотнение порошка. Наблюдаемые изменения формы кристаллов соответствуют представлению о повышенной подвижности поверхностных атомов, наступающей задолго до плавления кристаллов. А. Е.

74203. О структуре решения многоэлектронной задачи в твердом теле и о теореме Блоха. Хакен (Über die Struktur der Lösung des Mehrelektronenproblems im Festkörper und ein Theorem von Bloch. Haken Hermann), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 3, 228—235 (нем.)

Исследовано точное решение многоэлектронной задачи в твердом теле, когда гамильтониан H системы, состоящей из электронов и фононов, содержит пространственные и спиновые координаты электронов, операторы скорости электронов, операторы рождения и уничтожение фононов. Кристалл полагается бесконечным и периодич., так что H обладает трансляционной симметрией. Показано, что вектор, описывающий стационарное состояние рассматриваемой системы, имеет вид $\exp(i\mathbf{KR}) \times U_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j; \mathbf{b}_\lambda^*)$, где $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_i$ — радиусы-векторы центра тяжести электронов и i-го электрона; $\mathbf{b}_\lambda^*$ — оператор рождения фонона с волновым вектором λ; зависимость $U_{\mathbf{K}}$ от спиновых координат подразумевается. В отсутствие фононов функция $U_{\mathbf{K}}$ является периодич. относительно $\mathbf{R}$ с периодом решетки. Область изменения $\mathbf{K}$ можно ограничить одной ячейкой обратной решетки; функции $U_{\mathbf{K}}$ с разными значениями $\mathbf{K}$ взаимно ортогональны. Математич. ожидание электронного тока дается строгой ф-лой $\mathbf{S} = en/h\,\mathrm{grad}_{\mathbf{K}}E$ (n — число электронов в основной области). Так как для основного состояния системы (минимума энергии E) $\mathrm{grad}_{\mathbf{K}}E = 0$, то отсюда следует обобщенное доказательство теоремы Блоха: «в основном энергетич. состоянии электрич. ток в кристалле отсутствует». Т. Р.

74204. Силы сцепления между атомами металлов. Брениг (Kopplungskräfte zwischen Metallatomen. Brenig W.), Z. Phys., 1955, **142**, № 2, 163—181 (нем.)

Для констант сцепления $\Phi_{kl}^{m0} = \partial^2\Phi / \partial X_k^m \partial X_l^0$, в адиабатич. приближении, получено выражение $\Phi_{kl}^{m0} = -e^2 Z \int \partial (1 / | \mathbf{R}^m - \mathbf{r} |) / \partial X_k^m (\partial\rho / \partial X_l^0)\, d\tau - e^2 Z^2 \times [\partial^2 (1 / | \mathbf{R}^m |) / \partial X_k^m \partial X_l^m]$, Φ — потенциальная энергия кристалла; оператор означает дифференцирование по k-й компоненте смещения m-го ядра из положения равновесия; Z — заряд ядра; $\mathbf{R}^m$ — радиус-вектор m-го ядра; ρ — электронная плотность; все производные вычисляются для равновесных положений ядер. Единственной квантовомеханич. величиной, входящей в выражение Φ_{kl}^{m0}, является $\partial\rho / \partial X_l^0$, т. е. изменение электронной плотности в кристалле при смещении одного только нулевого ядра из положения равновесия. Исходя из приближения плоских волн, можно величину $\partial\rho / \partial X_l^0$ для кристаллов в щел. металлов найти сравнительно легко. Таким путем вычислены константы сцепления для кристаллов Na и Cu. Силы сцепления между соседями 3-го порядка оказываются еще значительными, но взаимодействием более далеких соседей можно пренебрегать. Сравнение вычисленных значений констант сцепления с эксперим. данными показывает, что электроны внутренней (незаполненной) d-оболочки Cu вносят неожиданно большой вклад в силы сцепления. Рассмотрены также силы сцепления в кристаллах W и Fe. Т. Р.

74205. Влияние обменного взаимодействия и корреляции электронов в металле на явления переноса. Блатт (Influence of exchange and correlation on electron transport in metals. Blatt F. J.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1735—1736 (англ.)

Согласно теории коллективного взаимодействия (РЖХим, 1956, 35164) энергия электрона проводимости в металле зависит от квазиимпульса не по квадратичному, как в одноэлектронной теории, а по более сложному закону. Цель работы — исследование влияния этого изменения дисперсионного закона на электропроводность σ, теплопроводность $\varkappa$ и абс. термо-э.д.с. S в металлах. σ и $\varkappa$ изменяются пропорционально одна другой, так что закон Видемана — Франца остается в силе. Для всех пяти щел. металлов вычислены отношения σ/σ_0 и S/S_0, где σ_0 и S_0 — соответствующие значения в одноэлектронной теории. σ/σ_0 и S/S_0 несколько меньше единицы. 1. Исключение составляет Li, у которого $\sigma/\sigma_0 = 1{,}07$. Ш. К.

74206. Энергия решеток галогенидов щелочных металлов. Моррис (The lattice energies of the alkali halides. Morris D. F. C.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 197—198 (англ.)

С помощью цикла Борна — Габера и новых эксперим. данных по теплотам образования при 298,16°К (Rossini F. D. и др.) Circ. Nat. Bur. Stand, 1952, № 500), энергиям диссоциации молекул Cl_2, Br_2 и J_2 (цитированная работа) и F_2 (РЖХим, 1954, 24886), сродствам галогенидов к электрону (РЖХим, 1954. 15934), теплотам сублимации металлов (РЖХим, 1956, 15556) и ионизационным потенциалам металлов при 0° К (РЖХим, 1955, 30977) вычислены энергии решеток U при 0° К (в *ккал/моль*): LiF 244, LiCl 201, LiBr 193, LiJ 180, NaF 217, NaCl 185, NaBr 178, NaJ 167, KJ 195, KCl 171, KBr 165, KJ 156, RbF 185, RbCl 162, RbBr 157, RbJ 149, CsF 173, CsCl 155, CsBr 151, CsJ 143 (всюду $\pm 2 - 3$ *ккал*). Значения U хорошо согласуются с теоретич. значениями (Huggins M. L., J. Chem. Phys., 1937. **5**, 143) и значениями, вычисленными из теплот сублимации и теплот диссоциации на ионы в газовой фазе. Значения U находятся в закономерной связи; так U солей Na с точностью $\pm 1{,}5$ *ккал* равны среднему арифметическому из U солей Li и K, а U солей Rb близки к среднему из U солей K и Cs. Кроме того, разность между U хлоридов и бромидов данного щел. металла практически постоянна (6 ± 2 *ккал*), так же как и разность между U бромидов и иодидов (10 ± 3 *ккал*). А. Х.

74207. Диэлектрические потери различных «монокристаллов» кварца при очень низких температурах. Волгер, Стевелс, Амеронген (Les pertes diélectriques de divers «monocristaux» de quartz aux très basses températures. Volger J., Stevels J. M., Amerongen C. van), Verres et réfract., 1956, **10**, № 1, 3—14 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 31757

74208. Диэлектрические потери в аддитивно окрашенных NaCl и KBr. Джейкобс (Dielectric losses in additively colored NaCl and KBr. Jacobs G.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 629—630 (англ.)

На частотах ν $10^2 - 10^5$ *гц* в интервале т-р 0° — 300° измерены диэлектрич. потери tg δ аддитивно окрашенных кристаллов ($10 \times 10 \times 0{,}6$ *мм*) NaCl и KBr. На кривых tg $\delta = f(\nu)$ имеется максимум tg δ, который смещается в сторону больших ν при увеличении т-ры. Исходя из того, что максимум tg δ обусловлен релаксацией диполей, автор вычисляет энергию активации ориентации диполей E из прямых $\lg \nu_{(\text{макс.})} = f(1/T)$ и находит, что E равна $\sim 0{,}44$ *эв* для NaCl и 0,27 *эв* для KBr. В неокрашенных и окрашенных рентгенизацией кристаллах максимумы tgδ отсутствуют. В последнем случае кристаллы обесцвечиваются при измерениях. Сделан вывод, что максимумы tg δ обусловлены либо F-центрами, либо другими центрами окраски. А. Х.

74209. Исследование макроскопического расширения графита при облучении. Делькруа, Ивон (Etude de la dilatation macroscopique du graphite par irradiation. Delcroix Jean-Loup, Yvon Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 628—630 (франц.)

Измерено увеличение линейных размеров графита в направлениях, параллельном и перпендикулярном плоскостям спайности при облучении быстрыми нейтронами в реакторе. А. Х.

74210. Действие ионной бомбардировки на тонкие пленки бромида серебра. Трийа, Терао, Терсиян (Action du bombardement ionique sur des films minces de bromure d'argent. Trillat Jean Jacques, Terao Nobuzo, Tertian Léa), Sci. et inds photogr., 1956, **27**, № 5, 169—172 (франц.)

Пленки AgBr толщиной 200—400 A бомбардировали пучком ионов O^+ и N^+ (5—6 *кв*, 0,1 *ма*) непосредственно в корпусе электронографа. Через 10 мин. после начала бомбардировки в случае поликристаллич. пленок и через 2 мин. в случае монокристаллич. все AgBr превращается в неориентированное микрокристаллич. Ag. В случае монокристаллич. пленок это превращение сопровождается быстрым разупорядочением AgBr с образованием волокнистой структуры. Фотоэмульсионные кристаллы также быстро превращаются в Ag. Эти эффекты наблюдаются только при прохождении ионов сквозь пленку и не связаны с хим. или термич. действием ионов на AgBr. Восстановление AgBr приписано ионизующему действию ионов по схеме $Br^- + mv^2/2 \rightarrow Br + e^-$; $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$. Акцептором брома служит вакуум. Разупорядочение и разрыв монокристаллич. пленок приписаны механич. действию ионов. А. Х.

74211. Влияние подложки на кристаллизацию металлических пленок. Мец, Лад (The effect of the substrate on the crystallization of metallic films. Metz Florence I., Lad Robert A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 277—280 (англ.)

Проведено микроскопич. исследование кристаллизации пленок Au, Ag и Zn толщиной 25—100 атомных слоев, сублимированных в вакууме на поверхность монокристаллов NaCl и KBr. Опыты показали, что такой метод позволяет обнаружить неоднородность поверхности в тех слу-

чаях, когда она не может быть исследована более прямыми методами. Установлено существование кристаллитов двух типов: мелких, которые присутствуют на всех поверхностях независимо от степени их совершенства, и на несколько порядков более крупных, которые наблюдаются только на дефектных поверхностях в виде отдельных кристаллов, скоплений и линий. Они образуются вдоль царапин, трещин и спайностей. На поверхности отожженных и полированных водой кристаллов пленка состоит из однородного слоя мелких кристаллитов. Крупные кристаллиты встречаются очень редко. Выдерживание отполированных водой кристаллов в течение месяцев при 20° или ~1 часа при 130° приводит к образованию центров кристаллизации крупных кристаллитов. Центрообразование протекает как р-ция 2-го порядка с энергией активации 115 *ккал* для NaCl и 85 *ккал* для KBr. В вакууме, на воздухе и в парах H_2O при 25 *мм* рт. ст. скорости центрообразования одинаковы. Облучение поверхности рентгеновскими лучами при 20° или растягивающее усилие 0,3 $кГ/мм^2$, параллельное поверхности, ускоряют центрообразование до его значения при 115°. По мнению авторов, центрами кристаллизации служат дислокации и ряды вакантных узлов. А. Х.

74212. **Радиационные нарушения в плавленом кварце. Отжиг изменений плотности. Примак, Шыманский** (Radiation damage in vitreous silica: annealing of the density changes. Primak W., Szymanski H.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1268—1271 (англ.)

Кинетика отжига изменений плотности плавленого кварца, вызванных облучением в ядерном реакторе, исследована путем серии изотермич. отжигов при 300—1000°. Установлено, что каждой т-ре соответствует своя энергия активации отжига, значение которой изменяется от ~1,3 до ~3,2 *эв*. А. Х.

74213. **Равновесное соотношение зарядов для ионов водорода, прошедших через твердые вещества. Филлипс** (Charge equilibrium ratios for hydrogen ions from solids. Phillips James A.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 2, 404—410 (англ.)

Исследовано процентное содержание ионов H^-, H^0 и H^+ в пучке протонов с энергией *E* 3—200 *кэв*, выходящем из тонких слоев Al, Be, Ca, Ag, Au и SiO, полученных сублимацией в вакууме на тонкую (5—10 $\mu г/см^2$) Al-подложку. Равновесное соотношение зарядов определяется 5—6 последними атомными слоями. Равновесные соотношения, найденные в более ранних работах, относятся не к исследуемому в-ву, а к пленке загрязнений на его поверхности. Эта пленка обусловлена окислением поверхности и осаждением посторонних в-в из остаточного газа. Равновесное соотношение зарядов для свежеосажденных пленок получалось экстраполяцией к начальному моменту. Равновесное распределение для различных в-в различно. Для всех в-в, кроме Ca, число ионов H^+ равно числу атомов H при $E = 37 \pm 3$ *кэв* (для Ca при 18 ± 2 *кэв*); конц-ия ионов H^- при этой энергии равна $\approx 1\%$ (для Ca ~0,25%). При $E \approx 6$ *кэв* конц-ия ионов H^- равна 3% для Ca, ~5% для Al и ~4% для других в-в. При $E > 100$ *кэв* наблюдается корреляция между конц-ией ионов H^+ и работой выхода металла. В. Х.

74214. **Измерение электрических зарядов, возникающих при распылении NaCl. Шайнок** (Pomiar ładunków elektrycznych powstajacych przy rozpylaniu NaCl. Szaynok Anna), Zesz. nauk. Politechn. wrocł., 1954, № 4, 43—48 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследована зависимость числа и величины электрич. зарядов распыленных кристаллов NaCl от конц-ии дефектов решетки, созданных рентгенизацией. Кристаллы облучались, дробились, распылялись, и заряд отдельных частиц определяли путем измерения отклонения их траекторий в электрич. поле. Наблюдаются различия в степени электризации облака частиц облученной и необлученной соли. Кроме того, наблюдается асимметрия заряда частиц облученной соли и появление избытка положительного заряда. А. Х.

74215. **Диффузия межслойной воды в вермикулите. Уокер** (Diffusion of interlayer water in vermiculite. Walker G. F.), Nature, 1956, **177**, № 4501, 239—240 (англ.)

Приводятся результаты оптич. изучения диффузии молекул H_2O в вермикулите. Частично дегидратированная чешуйка вермикулита (d_{001}=11,59 A) помещалась на столик микроскопа, после чего создавались условия для регидратации. При рассмотрении образца под микроскопом наблюдались 2 темные границы, двигавшиеся друг за другом с периферии и сходившиеся в центре чешуйки; каждая из границ представляла собой фронт диффундирующих молекул H_2O. Фронт первой границы (более темной), по мнению автора, обусловлен фазовым переходом, сопровождающимся изменением d_{001} от 11,59 до 13,82 A, второй — переходом с изменением d_{001} от 13,82 до 14,36 A. Установлено, что скорость диффузии в плоскостях, параллельных (001), одинакова для всех направлений, а путь, проходимый фронтом диффундирующих молекул H_2O, пропорционален $\sqrt{t}$ (*t* — время регидратации). Диффузия в направлении, перпендикулярном (001), практически равна нулю. Ю. П.

74216. **О теплоте активации самодиффузии в твердых металлах. Осипов К. А.** В кн.: Исследования по жаропрочным сплавам. М., АН СССР, 1956, 151—159

В результате анализа литературных данных для Sn, Cd, Zn, Pb, Bi, Mg, Al, Ag, Cu, Au, Ni, β-Co, α-Fe, γ-Fe, Cr, Mo и W сделан вывод, что теплота активации самодиффузии *Q* в твердых металлах хорошо подчиняется ф-ле $Q \approx 4W_ж$, где $W_ж$ — увеличение теплосодержания при нагревании твердого металла от 0°K до полного плавления, т. е. $W_ж = \int_0^{T_{пл}} C_p dT + L$ (*L* — скрытая теплота плавления). Худшая корреляция получена при сопоставлении *Q* с теплотой испарения, с величиной $a_0^3 E_0$ (a_0 — постоянная решетки, E_0 — модуль упругости Юнга) и постоянной квазиупругой связи. Сделан вывод, что самодиффузия в объеме металла связана с таким же процессом нарушения порядка решетки, как и плавление, и что в активации самодиффузии участвуют группы взаимодействующих (активируемых) атомов, содержащие ~4 атомов, а величина *Q* относится ко всей активируемой группе. А. Х.

74217. **Диффузия Co^{60} в ферритах кобальта. Борисенко А. И., Морозов Е. И.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 6, 1274—1277

Изучалось влияние состава однородной фазы феррита кобальта, приготовленного из порошковых материалов, на диффузию иона кобальта. Исследованы составы: $3CoO \cdot 2Fe_2O_3$ (**I**), $CoO \cdot Fe_2O_3$ (**II**), $CoO \cdot 2Fe_2O_3$ (**III**), $2CoO \cdot 5Fe_2O_3$ (**IV**) и $CoO \cdot 3Fe_2O_3$ (**V**). Составы **II**, **III**, **IV** имеют однородную ферритную фазу. Коэфф. диффузии *D* измерялись методом распространения тонкого радиоактивного слоя ионов $(Co^{2+})^{60}$. Изучение температурной зависимости *D* в $3CaO + 2Fe_2O_3$ в интервале 950—1350° показало, что ниже 1125° имеет место, в основном, граничная диффузия (энергия активации $Q = 25\,300$ *кал/моль*), а выше 1125° — объемная диффузия ($Q = 60\,500$ *кал/моль*). Поэтому диффузионные отжиги проводились при 1200, 1250, 1300 и 1350°. При переходе от состава **II** к **IV** *Q* меняет свое значение от 114 000 до 34 000 *кал/моль*. Уменьшение *Q* авторы связывают с увеличением конц-ии γ-Fe_2O_3, что, в свою очередь, увеличивает конц-ию вакансий в решетке. В сплаве **V** $Q = 6500$ *кал/моль*, что приписано наличию свободной Fe_2O_3. М. А.

74218. **Последствия истолкования явлений термической диффузии в металлах по И. А. Одингу. Барановски Б.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 696—697

На основании теоретич. соображений и эксперим. данных сделан вывод, что теория термич. диффузии И. А. Одинга (Докл. АН СССР, 1952, **86**, 67), основанная на равенстве хим. потенциалов в неизотермич. системах, может лишь в частных случаях привести к удовлетворительным результатам и вряд ли применима к жидким системам особенно к смесям органич. жидкостей. А. Х.

74219. Диффузия $(Na^+)^{22}$, $(K^+)^{42}$ и $(Cs^+)^{137}$ в монокристаллах KCl, Арникар, Шемла (Diffusion de $^{22}Na^+$, $^{42}K^+$ et $^{137}Cs^+$ dans des monocristaux de ClK. Arnikar Harirao J., Chemla Marius), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2132—2135 (франц.)

Диффузия Na^+, K^+ и Cs^+ в монокристалле KCl исследована методом определения активности тонких слоев. Изотопы наносились на монокристаллы KCl сублимацией в вакууме. Диффузионный отжиг при 570—750° продолжался соответственно 40—4 часа. Зависимость коэфф. диффузии D от $1/T$ для Na^+, K^+ и Cs^+ выражается почти параллельными прямыми, которым отвечает энергия активации 1,75, 1,74 и 1,74 *эв* соответственно. Описанным ранее методом (РЖХим, 1953, 131) определена подвижность u ионов Na^+, K^+ и Cs^+ в кристалле KCl, помещенном в электрич. поле. Выполняется ур-ние Эйнштейна $u/D = e/\kappa T$. Сделан вывод, что механизм элементарного акта диффузии одинаков для всех трех ионов, которые, по-видимому, замещают ионы K^+. При данной т-ре D уменьшается с увеличением радиуса иона в ряду Na^+, K^+, Cs^+, в противоположность наблюдаемому для NaCl (РЖХим, 1955, 1732). Это различие объясняется различием радиусов Na^+ и K^+ и влиянием сил отталкивания на диффузию. А. Х.

74220. Тепловое расширение кристаллов $KClO_3$. Лонаппан (Thermal expansion of potassium chlorate. Lonappan M. A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 2, 75—80 (англ.)

Главные коэфф. линейного теплового расширения α и ориентировка эллипсоида теплового расширения кристаллов $KClO_3$ определены методом высокотемпературной рентгеновской съемки в интервале 30—200°. α_{22} и α_{33} близки между собой ($\sim 30-40 \cdot 10^{-6}$), а $\alpha_{11} \approx 130 \cdot 10^{-6}$. Главное направление α_{22} совпадает с осью b [010] кристалла. Направление максим. коэфф. α_{11} почти перпендикулярно плоскости кислородных атомов в структуре кристалла. В. К.

74221. Коэффициенты упругости таллиевых квасцов. Субрахманьям (Elastic constants of thallium alum. Subrahmanyam S. V.), Current Sci., 1956, **25**, № 2, 51 (англ.)

На частоте 100—150 *кгц* определены упругие постоянные таллиевых квасцов: $S_{11} = 49{,}0$, $S_{12} = -15{,}5$, $S_{44} = 115$ (в единицах 10^{-13} *см*^{2} *дн*$^{-1}$). Плотность таллиевых квасцов 2,32 *г/см*^{3}. Р. Г.

74222. Тепловое расширение хлорида натрия и некоторых других галогенидов щелочных металлов при высоких температурах. Фишмейстер (The thermal expansion of sodium chloride and some other alkali halides at high temperatures. Fischmeister H. F.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 5, 416—420 (англ.)

Рентгенографическим методом измерено увеличение параметра решетки NaCl$[(a_T - a_{273})/a_{273}]$ в интервале т-р 0°—800° (т. пл.). Полученная кривая совпадает с результатами измерения на дифрактометре и с дилатометрич. измерениями других авторов. Зависимость $[(a_T - a_{273})/a_{273}] = f(t°\,C)$ значительно отклоняется от линейной, особенно вблизи т-ры плавления. Совпадение между величинами относительного расширения параметра решетки и всего кристалла исключает сколько-нибудь заметное участие дефектов по Шоттки в расширении кристалла. Расчет конц-ии дефектов по Шоттки и по Френкелю из данных по электропроводности показывает, что эти конц-ии на несколько порядков ниже требуемых для объяснения «аномального» расширения кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, AgCl и AgBr. Наблюдаемая нелинейность расширения кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, CsBr и CsJ совпадает с вычисленной на основании динамич. теории решетки Грюнейзена и не обусловлена дефектами решетки. А. Х.

74223. Теплопроводность теллурида висмута. Голдсмид (The thermal conductivity of bismuth telluride. Goldsmid H. J.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 2, 203—209 (англ.)

Измерена теплопроводность $\varkappa$ образцов Bi_2Te_3 в интервале 150—300° К. Найдено, что электронный вклад в $\varkappa$ в образцах с собственной проводимостью больше, чем в образцах с примесной проводимостью. Этот факт удовлетворительно объясняется теорией Фрелиха и Киттеля (РЖФиз, 1956, 4364), учитывающей увеличение $\varkappa$ в случае собственной проводимости за счет выделения энергии ионизации в процессе рекомбинации носителей тока при переходе их в места с более низкой т-рой. Ш. К.

74224. Тепловая энергия кристаллов. Раман (The thermal energy of crystals. Raman C. V.), Current Sci., 1955, **24**, № 11, 357—361 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 64334

74225. Люминесценция, пропускание и ширина запрещенной зоны монокристаллов CdTe. Дорн, Нобел (Luminescence, transmission and width of the energy gap of CdTe single crystals. Doorn C. Z. van, Nobel D. de), Physika, 1956, **22**, № 4, 338—342 (англ.)

При возбуждении УФ-лучами монокристаллов CdTe n- и p-типов, а также с примесью Ag и In наблюдается свечение, спектр которого состоит из одной колоколообразной полосы с максимумом при $\sim$8880 A (77° K) или 8820 A (20° K). Если на поверхности кристалла CdTe n-типа обработкой р-ром $AuCl_3$ создать слой p-типа и пропускать ток через p—n-переход в пропускном направлении при 77° K, то наблюдается свечение, полоса которого имеет максимум при 8640 A и такую же полуширину, как в случае фотолюминесценции. Различие в положениях максимумов приписано поверхностному характеру свечения на p—n-переходе и самопоглощению излучения в более толстых слоях в случае фотолюминесценции. Сделан вывод, что свечение в обоих случаях обусловлено одинаковой рекомбинацией в результате либо переходов электронов из зоны проводимости в валентную зону, либо переходов экситонов. Путем измерения коротковолновой границы пропускания и длинноволновой границы фото-э. д. с. на p—n-переходе при различных т-рах найдено, что ширина запрещенной зоны равна 1,51 *эв* при 293° K, а ее температурный коэфф. изменяется от $2{,}34 \cdot 10^{-4}$ *эв* при 77° K до $5{,}44 \cdot 10^{-4}$ *эв* при 800° K. А. Х.

74226. Интегральная светоотдача электролюминесценции некоторых цинксульфидных фосфоров. Ньюделман, Матосси (Time-average electroluminescence output of some zinc sulfide phosphors. Nudelman Sol, Matossi Frank), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 1, 34—38 (англ.)

Для зеленой и синей полос свечения электролюминесцирующих фосфоров ZnS-(Cu, Pb) и ZnS-(Cu, Pb, Mn) зависимость интегральной отдачи B от частоты ν приложенного поля, выраженная в виде $1/B = f(1/\nu)$, в интервале 100—1000 *гц* имеет линейный характер. При более высоких и низких ν линейность нарушается. В первом случае это объясняется зависимостью числа электронов в полосе проводимости от ν. Отклонение при низких ν не может быть объяснено одним эффектом поляризации. При переходе от синусоидального возбуждения к возбуждению импульсами прямоугольной формы при низких ν отдача с увеличением ν нарастает более быстро, а при высоких ν — оказывается меньше реализуемой при синусоидальном возбуждении. А. М.

74227. Люминесценция и электропроводность, связанные с дефектами решетки щелочногалоидных кристаллов.

Юлс, Стед (Luminescence and electrical conductivity associated with defects in alkali halide crystals. Ewles J., Stead J. C.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 3, 396—402 (англ.)

Исследованы спектры возбуждения и излучения, а также электропроводность σ: 1) чистых отожженных монокристаллов NaCl и KCl; 2) чистых кристаллов, быстро охлажденных в вакууме от т-ры плавления до —196°; 3) пленок, сублимированных в вакууме на Pt при —196°; 4) отожженных монокристаллов, содержащих $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ ат. % Ca^{2+}, Sr^{2+} или Ba^{2+} и 5) кристаллов, деформированных сжатием. Наблюдается близкое сходство между спектрами возбуждения и между спектрами излучения кристаллов KCl (или NaCl), полученных по способам (2), (4) и (5). В случае спектров излучения имеются также определенные различия, связанные с природой примесного иона (Ca^{2+}, Sr^{2+} или Ba^{2+}). Сходство спектров указывает на общность центров свечения в кристаллах, полученных этими способами. Так как примесь 2-валентных ионов увеличивает эффективность общих для всех кристаллов пиков возбуждения и, кроме того, повышает конц-ию катионных вакансий, то сделан вывод, что эти вакансии являются основной частью центра свечения и что термич. или механич. деформации создают или облегчают образование вакансий. При т-рах $< 400°$ конц-ия Ba^{2+} не влияет на σ KCl, что приписано образованию неподвижных комплексов между K^+-вакансией и Ba^{2+}. С этой точки зрения сходство спектров возбуждения для разных примесных ионов показывает, что центр свечения состоит из катионной вакансии, связанной с любым 2-валентным катионом. Различия в спектрах излучения приписаны различной природе этих катионов. Низкотемпературные участки кривых $\lg \sigma = (1/T)$ для кристаллов NaCl, полученных по способам (1), (2), (3) и (4), имеют близкий наклон, что подтверждает представление о переносе тока при низкой т-ре катионными вакансиями. По этим кривым оценено, что при 300° конц-ия Na^+-вакансии в NaCl типа (2) в 4 раза, а в пленках NaCl типа (3) в 5 раз выше, чем в NaCl типа (1). А. Х.

74228. **Явление высвечивания у органофосфóров. Хомзе, Гофман, Зейдель** (Über einen «Ausleuchteffekt» bei Organo-Phosphoren. Chomse H., Hoffmann W., Seidel P.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 1, 12 (нем.)

Если во время затухания свечения некоторых органофосфóров (борная к-та — уранин и борная к-та — трипафлавин), возбужденных и поддерживаемых при 20° или ниже, прикоснуться к ним нагретой до 80—200° стеклянной или металлич. палочкой, то в месте касания наблюдается яркая вспышка свечения и сильное уменьшение длительности затухания. А. Х.

74229. **К физике кристаллов. Гьюлаи** (Neuere Beiträge zur Physik der Kristalle. Gyulai Z.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1956, 5, № 4, 425—443 (нем.; рез. русс.)

С помощью киносъемки показан последовательный рост отдельных слоев и рост одиночной вершины кристалла $Na_2S_2O_3$ (I) из водн. р-ра. При соприкосновении р-ра I и спирта под микроскопом наблюдается интенсивное вращение — „капиллярное вращение". Исследованы явления пластич. деформации и рекристаллизации игольчатых кристаллов NaCl (II). На таких кристаллах, претерпевших деформацию изгиба, при высокой т-ре наблюдается выпрямление — рекристаллизация. Деформированные участки кристаллов растворяются более интенсивно, чем недеформированные. Рекристаллизация используется для получения кристаллофосфóров. Прилагая большое давление к смеси II и активатора TlCl, можно получить люминесцирующие в УФ-лучах таблетки. Если спрессовывание II происходит при 600°, то электроны из стального пресса переходят в таблетку II и образуют F-центры. Максимум кривой поглощения таких кристаллов совпадает с максимумом кривой поглощения кристаллов II, облученных рентгеновскими лучами. И. А.

74230. **Поляризованная люминесценция кубических кристаллов. Феофилов П. П.**, Успехи физ. наук, 1956, 58, № 1, 69—84

Обзор. Библ. 9 назв. А. Х.

74231. **Центры окраски в метафосфатном стекле. Шулман, Басу** (Colour centres in metaphosphate glass. Schulman James H., Basu Sadhan), Nature, 1956, 177, № 4502, 287 (англ.)

Шулман указывает, что Басу (РЖХим, 1956, 31770) ошибочно приписывает ему взгляд, согласно которому окрашивание метафосфатных стекол при рентгенизации обусловлено присутствием активирующих примесей Al, Ba, Ag и других металлов. В ряде работ Шулман показал, что в K—Ba—Al-метафосфатном стекле широкие полосы поглощения при 420 и 530 *мμ* не связаны с примесями металлов. В ответном письме Басу соглашается с Шулманом и отвечает, что ни одна из обнаруженных им полос не наблюдалась в системе, исследованной Шулманом, а полоса 420 *мμ* отсутствует в системе, изученной Басу. А. Х.

74232. **О фотохимическом превращении красящих центров в нагретых кристаллах хлористого калия. Шаталов А. А.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 6, 847—856

Освещение монокристаллов KCl, окрашенных электролизом при 500°, светом из *F*-полосы при 270—300° разрушает *F*-полосу и создает *X*-полосу при ~ 740 *мμ*, по форме близкую к *F*-полосе. Если при 270—300° прекратить освещение, то *X*-полоса быстро разрушается, а *F*-полоса восстанавливается. *X*-полосу можно «заморозить», и при комнатной т-ре она устойчива термически и оптически. Сделан вывод, что при освещении окрашенных кристаллов при высоких т-рах одновременно протекает оптич. разрушение *F*-центров ($F \rightarrow X$) и термич. разрушение *X*-центров ($X \rightarrow F$). Скорость роста *X*-полосы определяется скоростями обоих процессов; она весьма мала при 20—100°, далее быстро возрастает, достигая максимума при $\sim 240°$, и снова резко падает. При 150—250° свет также полностью обесцвечивает *F*-полосу, но возникающие при этом полосы отличаются от *X*-полосы; по мере понижения т-ры они все сильнее понижаются, расширяются и смещаются в сторону длинных волн. Ниже 150° *F*-полоса обесцвечивается лишь частично. На основании данных по образованию колл. частиц металла в щелочногалоидных кристаллах сделан вывод, что *X*-центры представляют собой F_2-центры, образующиеся путем быстрого слипания термически неустойчивого *F*-центра с галоидной вакансией $Cl_\square$ по схеме: $F + F \overset{h\nu}{\rightarrow} Cl_\square + F' \rightarrow F_2$. Для такого процесса необходима достаточная подвижность ионов, т. е. высокая т-ра. А. Х.

74233. **К исследованию спектров поглощения и отражения CuJ и CuBr при низких температурах. Никитин, Рейсс, Перни** (Contribution à l'étude du spectre d'absorption et de réflexion du Cu I et CuBr aux basses températures. Nikitine Serge, Reiss René, Perny Guy), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 12, 1588—1590 (франц.)

Спектры снимались при т-ре кипящего водорода. Пластинки CuJ толщиной $\sim 0{,}4$ μ получали сублимацией в вакууме на подогретую подкладку. В спектре поглощения имеются резкие линии λ_1 4065,6 A, шириной 2 A и λ_2 4051 A, шириной 10 A. Эти линии автор отождествляет с границами серии дублетов, наблюденной ранее (РЖХим, 1956, 31771). Эти границы совпадают с коротковолновым краем первой линии и длинноволновым краем второй. Расстояние между линиями несколько больше расстояния между границами серии вследствие компакт-

ной структуры сублимированных пластинок. В спектре отражения CuJ имеется 2 максимума, по положению совпадающие с линиями поглощения, которые сопровождаются двумя минимумами поглощения λ 4055,6 и λ 4044,4 A; второй весьма резкий минимум соответствует «отсутствующим лучам» (РЖХим, 1956, 57408). Измерения на тонких пленках CuBr при 77° K (РЖХим, 1956, 70991) дополнены исследованием плавленых пластинок толщиной в несколько μ при т-ре жидкого водорода. В спектре поглощения имеются 2 тонкие слабые линии λ_1 4251 и λ_2 4225 A, сопровождаемые сплошным спектром с размытым краем при $\sim$4200 A. В более тонких частях пластинки линии λ_1 и λ_2 отсутствуют, но появляются интенсивные и широкие линии λ_3 4190 и λ_4 4171 A. Последняя сопровождается минимумом поглощения при $\sim$4158 A, обусловленным «отсутствующими лучами». Линия λ 4163 A (РЖХим, 1956, 70991) отождествлена с дублетом λ_3, λ_4. А. Х.

74234. **Водородоподобный (экситонный) спектр флуоресценции чистого сульфида кадмия при 20° K. Грийо, Грийо, Пестей, Змерли** (Spectre de fluorescence quasi hydrogénoide (exciton) de sulfure de cadmium pur à 20° K. Grillot Edmond, Grillot Marguerite, Pesteil Paul, Zmerli Adnan), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 14, 1794—1796 (франц.)

При получении крупных монокристаллов CdS (РЖХим, 1956, 64383) в более холодных зонах трубчатой печи (600—700°) получены также игольчатые кристаллы, флуоресценция которых при т-ре жидкого водорода резко отличается от таковой образцов чистого CdS, полученных другими методами. При возбуждении близкими УФ-лучами спектр флуоресценции состоит из красной полосы, простирающейся за 5900 A, весьма слабой зеленой полосы и шести линий в синей области спектра. В первом приближении ν_n линий удовлетворяют сериальной ф-ле водородоподобного атома $\nu_n = A - B/n^2 = \nu_\infty - B/n^2 = 20\,700 - 6500/n^2$ *см*$^{-1}$; $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$, где A совпадает с границей поглощения кристалла, а n — порядковый номер линии. Частоты линий излучения 8, 7, 6 и 5 близки к частотам наиболее интенсивных линий поглощения в сложной структуре спектра CdS при 4° K (РЖХим, 1956, 24944). На этом основании авторами сделан вывод, что ими впервые обнаружено излучение флуоресценции, обусловленное экситонами. По мнению авторов, большая интенсивность излучения экситона в этих кристаллах обусловлена низкой конц-ией центров зеленого свечения и поэтому слабым переносом энергии к этим центрам. А. Х.

74235. **Классическая теория циклотронного резонанса дырок в Ge. Латтингер, Гудман** (Classical theory of cyclotron resonance for holes in Ge. Luttinger J. M., Goodman R. R.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 673—674 (англ.)

Рассчитана форма линии циклотронного резонанса дырок в Ge при не очень низких т-рах (квантовые эффекты не учитываются). По сравнению с обычной теорией (РЖХим, 1956, 42497) квазиимпульсы κ_H дырок в направлении магнитного поля полагаются не равными нулю. Принимается, что κ_H распределены по больцмановскому закону. Учет теплового распределения κ_H приводит к заметному асимметричному уширению линии и смещению ее максимума. При $\omega\tau = 7,5$ (τ — время релаксации) относительное уширение линии составляет $\sim$40%, а относительное смещение максимума $\sim$3%. Ш. К.

74236. **Доказательство аномальной термо-э. д. с. в германии. Троусил** (Důkaz anomálniho thermoelektrického napětí u germania. Trousil Zdeněk), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 1, 93—95 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 2, 170—172 (англ.; рез. русс.)

Экспериментальная проверка предсказанного Тауцем (РЖФиз, 1955, 22181) эффекта аномальной термо-э. д. с. в Ge. А. Х.

74237. **Замечания о травленных кристаллах титаната бария. Кемпбелл** (Observations on etched crystals of barium titanate. Campbell D. S.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 382, 1261—1262 (англ.)

Выращенные из расплава кристаллы $BaTiO_3$, не поляризованные внешним полем, травили соляной и фосфорной к-тами. Исследование фигур травления подтверждает результаты более ранней работы (РЖХим, 1956, 60926). Сильнее всего травятся положительные концы c-доменов, слабее — a-домены и совсем слабо — отрицательные концы c-доменов. c-домены простираются вертикально сквозь кристалл. Однако закономерное чередование доменов по схеме „голова — хвост", обусловленное электростатич. взаимодействием, сохраняется только на некотором крит. расстоянии ($\sim$0,07 *мм*). В силу этого, более тонкие кристаллы должны сильнее реагировать на внешнее электрич. поле. М. Ч.

74238. **Плазменный резонанс в кристаллах. Эксперимент и теория. Дресселхаус, Кип, Киттел** (Plasma resonance in crystals: observations and theory. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 618—625 (англ.)

Обнаружен плазменный резонанс в кристалле n-InSb при т-рах 4 и 77° K и частотах $f = 9000$ и 24000 *Мгц*. Конц-ия носителей тока в образце $\sim 10^{14}$ *см*$^{-3}$, она практически не изменялась во всем интервале т-р. Теоретич. зависимость магнитного поля при резонансе от f, n, формы и ориентации образца подтверждается опытом. Ш. К.

74239. **Зависимость электропроводности и температуры плавления нестехиометрической закиси железа от ее состава. Обри, Марьон** (Sur les variations de la conductivité électrique et de la température de fusion du protoxyde de fer en fonction de sa composition. Aubry Jacques, Marion Fernand), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 24, 1778—1781 (франц.)

Исследована зависимость уд. сопротивления ρ (*ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$) нестехиометрич. $Fe_{1-x}O$ $(0{,}054 \leqslant x \leqslant 0{,}12)$ от состава находящейся в равновесии с ней смеси $H_2O_{газ} - H_2$ при постоянной т-ре t. Проволоку из $Fe_{1-x}O$ получали окислением Fe-проволоки. Хим. состав $Fe_{1-x}O$ вычисляли с помощью ур-ния f(состав, t, p_{H_2O}/p_{H_2}) = 0 (РЖХим, 1956, 3627). Сечение проволоки определяли по ее уд. весу. Установлено, что при $t = \mathrm{const}$ $\rho = Kx$; здесь K — функция только т-ры: $K_{832°} = 1460$, $K_{916°} = 1800$; x — конц-ия вакантных узлов ионов Fe^{2+} согласно ф-ле $[Fe^{2+}_{1-3x} Fe^{3+}_{2x} \square_x]O$, где $\square$ — вакансии Fe^{2+}. В области устойчивости FeO изменение состава газовой фазы ($H_2O - H_2$) вызывает обратимое и практически мгновенное изменение ρ до нового равновесного значения. Для измерения т-ры плавления $t_{пл}$ проволоку из $Fe_{1-x}O$ известного состава, находящуюся в равновесии с газовой фазой $H_2O - H_2$, расплавляли электрич. током; хим. состав $Fe_{1-x}O$ при $t_{пл}$ определяли экстраполяцией. Найдено $Fe_{0,932}O$ 1378°; $Fe_{0,910}O$ 1382°; $Fe_{0,890}O$ 1387°. А. Х.

74240. **Постоянная Холла поликристаллического графита. Хаузер** (Zum Hall-Koeffizienten von polykristallinem Graphit. Hauser Oskar), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 4, 241—243 (нем.)

Для измерения постоянной Холла R поликристаллич. углерода образцы из кокса, сажи и других углеродистых в-в прокаливали без доступа воздуха при 1400—3000° и после охлаждения до 20° измеряли R. Зависимость R от т-ры прокалки выражается колоколообразной кривой с максимумом при 2000°. При т-рах $\leqslant 1500$ и $\geqslant 2300°$ R имеет отрицательный знак, при 2000° R имеет положительный знак и для одного из образцов равна

$+14$ *в см* a^{-1} *гс*$^{-1}$. Абс. значение R зависит от происхождения образца, но максимум R имеет положительный знак и лежит при 2000° для всех образцов. По мнению автора, при 2000° образуются вакансии и междоузельные атомы, которые «замораживаются» при охлаждении и являются акцепторами электронов. Отмечена возможная связь между положительным знаком R и ромбоэдрич. модификацией графита (РЖХим, 1955, 11174) А. Х.

74241. Термо-э. д. с. и электросопротивление разбавленных растворов Mn, Pd и Pt в Cu, Ag и Au. Оттер (Thermoelectric power and electrical resistivity of dilute alloys of Mn, Pd, and Pt in Cu, Ag, and Au. Otter F. A., Jr), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 3, 197—200 (англ.)

Измерены термо-э. д. с. E_r и уд. сопротивление ρ сплавов Cu-Pd, Ag-Pd, Au-Pd, Cu-Pt, Ag-Pt, Au-Pt, Cu-Mn, Ag-Mn и Au-Mn в интервале от —195 до +500° для ρ и до +650° для E_r. ρ сплавов, содержащих Pd и Pt, подчиняется правилу Маттисена, а сплавов с Mn — не подчиняется ему. ρ сплавов, содержащих >8 ат. % Mn, отклоняется от линейности при низких т-рах, причем т-ра начала отклонения возрастает с конц-ией Mn. E_r сплавов Pt и Pd имеет отрицательный знак относительно чистых р-рителей и довольно постоянна относительно р-рителей при высоких т-рах. E_r сплавов с Mn становится положительной относительно р-рителей выше некоторой т-ры (25° для Cu-Mn, —170° для Ag-Mn, 150—250° для Au-Mn). Дана теоретич. интерпретация результатов. А. Х.

74242. Органические полупроводники с высокой проводимостью. I. Комплексы между полициклическими ароматическими углеводородами и галоидами. Акамацу, Инокути, Мацунага (Organic semiconductors with high conductivity. I. Complexes between polycyclic aromatic hydrocarbons and halogens. Akamatu Hideo, Inokuchi Hiroo, Matsunaga Yoshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 2, 213—218 (англ.)

Следующие в-ва образуют комплексы с Br_2 (указан цвет комплекса): бензантрон (красновато-коричневый), дибензоилперилен, дистеарилперилен (коричневые), 1,2-бензпериленхинон (темно-коричневый). виолантрон (темно-фиолетовый), перилен (**I**), дибромперилен, антантрен, *мезо*-нафтодиантрон, пирантрен, виолантрен (**II**), дибензпирен, дибензкоронен, овален (черные). **I**, **II** и окись динафтила дают черные комплексы с J_2. Измерено сопротивление ρ порошкообразных комплексов, спрессованных при давл. 200 *кГ/см*^{2}. ρ свежеполученных образцов колеблется от 5 *ом см* для комплекса дибромперилен-бром до 900 *ом см* для комплекса окись динафтила-иод. Сухие комплексы обладают электронной проводимостью, влажные — частично ионной. Со временем ρ возрастает вследствие уменьшения кол-ва комплексно связанного Br по р-ции $C_{20}H_{12} - 4Br \rightarrow C_{20}H_{10}Br_2 + 2HBr$. В результате ρ **I** и **II** достигает $\sim 10^3$ *ом см*. Комплекс **II** с J_2 устойчив вплоть до $\sim 60°$, и его ρ не изменяется при хранении. Зависимость ρ от т-ры для всех комплексов черного цвета в интервале от +20 до —170° описывается ур-нием $\rho = \rho_0 \exp(\Delta\varepsilon / 2kT)$, где $\Delta\varepsilon$ для комплексов **I** с Br_2, **II** с Br_2 и с J_2 и пирантрена с Br_2 равно 0,1—0,2 *эв* против ~ 1 *эв* для соответствующих углеводородов. Высокая проводимость комплексов приписана взаимодействию углеводородных молекул с молекулами галоида и перекрытию молекулярных орбит. А. Х.

74243. Сверхпроводимость при частотах миллиметрового диапазона. Блевинс, Горди, Фэрбанк (Superconductivity at millimeter wave frequencies. Blevins Gilbert S., Gordy Walter, Fairbank William M.), Phys. Rev., 1955, 100, № 4, 1215—1216 (англ.)

Измерена температурная зависимость активной части поверхностного сопротивления R Sn при частотах ν $7{,}7 \cdot 10^{10}$—$15{,}0 \cdot 10^{10}$ *гц* в интервале 1,6—4,0° К. Наблюдается смещение T_k в сторону более низких т-р, величина которого линейно зависит от ν и при $15 \cdot 10^{10}$ *гц* равна 0,1° К. R растет с ν при т-рах $< T_k$. При $T = 0$ R не равно нулю при всех ν. Смещение T_k и увеличение R трактуется, исходя из существования между сверхпроводящим и нормальным состояниями энергетич. щели, ширина которой возрастает при понижении т-ры. П. Б.

74244. По поводу статей С. Э. Хайкина, С. В. Лебедева, Л. Н. Бородовской, опубликованных в ЖЭТФ за 1954—1955 гг. Кварцхава И. Ф., Ж. эксп. и теор. физики, 1956, 30 № 3, 621—623

Повторение опытов указанных авторов (РЖХим, 1955, 11216, 31149) показало, что закон Ома для твердого состояния выполняется вплоть до плотностей тока $\sim 10^7$ *а/см*^{2} и что «аномальное» состояние в-ва в действительности представляет собой начало бурного разрушения проволоки. А. Х.

74245. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа. Смоленский Г. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, № 2, 163—177

Рассмотрены физ.-хим. свойства сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков со структурой типа перовскита ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CdTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ $(Ba,Pb)SnO_3$, $NaTaO_3$, $KTaO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$, $PbHfO_3$), ильменита ($LiTaO_3$, $LiNbO_3$), трехокиси рения (WO_3) и пирохлора ($Cd_2Nb_2O_7$, $PbNb_2O_6$, $PbTa_2O_6$, $NaVO_3$). Для всех этих в-в характерно октаэдрич. окружение ионами O^{2-} меньшего по размерам катиона, и поэтому они названы сегнето- и антисегнетоэлектриками кислородно-октаэдрич. типа. Сделан вывод, что спонтанная поляризация может возникать в кристаллах, кислородные октаэдры которых полностью или частично заселены катионами, имеющими электронное строение атома благородного газа после отдачи *s*- и *d*-электронов, большой заряд и малый ионный радиус. Исключение составляют кристаллы, содержащие ионы Pb^{2+}, когда катионы могут не иметь строения атома благородного газа, напр. Sn^{4+}. Это приписано влиянию сильно поляризуемых ионов Pb^{2+} на характер связей в этих кристаллах. Сформулированное условие справедливо и для несегнетоэлектриков с высокой диэлектрич. проницаемостью (>40). А. Х.

74246. Динамическая теория ионных решеток сегнетоэлектрических кристаллов в статических условиях. Козловский В. Х., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 5, 963—976

Рассмотрены одномерные ангармонич. колебания сегнетоактивных ионов в отсутствие и при наложении электрич. поля. Установлен критерий возможности спонтанной поляризации как коллективного эффекта, заключающегося в возможности согласованного смещения всех ионов. Сегнетоэлектрики предлагается разделить на жестко и мягко коррелированные. Для первых характерен фазовый переход I рода и температурный гистерезис, для вторых — фазовый переход II рода. Температурная зависимость смещения и дисперсии для первых качественно согласуется с рентгенографич. данными для $BaTiO_3$ во всем измеренном интервале т-р. Диэлектрич. проницаемость выше т-ры фазового перехода подчиняется закону Кюри — Вейсса, причем для жестко коррелированных сегнетоэлектриков она положительна при т-ре, отличной от т-ры фазового перехода. Приближенное решение ур-ний движения в сильных полях показывает, что петля гистерезиса жестко коррелированных сегнетоэлектриков меняет свою форму с приближением к т-ре перехода: посредине петли появляется перетяжка, затем она делится на две петли. У сегнетоэлектриков второго типа петля гистерезиса с приближением к точке Кюри сжимается к началу координат. Резюме автора.

74247. Динамика ионных решеток сегнетоэлектрических кристаллов в предельных случаях. Козловский В. Х., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 4, 766—779

Предложен метод рассмотрения движения ионов сегнетоэлектрика, не ограниченный величиной ангармонич. сил. Рассмотрен сегнетоэлектрик, сегнетоактивные ионы которого колеблются, как жесткая решетка, а также связанные колебания двух жестких решеток. Определяется температурная зависимость смещений и дисперсий в качеств. согласии с опытом. Уточнены результаты модельного рассмотрения ангармонич. вибратора и показана возможность перехода I рода. Предложено модельное рассмотрение сегнетоэлектрика, содержащего двухатомные сегнетоактивные молекулы. Установлены критерии кол-ва и характера фазовых переходов. Резюме автора.

74248. Парамагнетизм титано-цезиевых квасцов. Блини, Богл, Кук, Даффус, О'Брайен, Стивенс (Paramagnetism of caesium titanium alum. Bleaney B., Bogle G. S., Cooke A. H., Duffus R. J., O'Brien M. C. M., Stevens K. W. H.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A 68**, № 1, 57—58 (англ.)

Исследован парамагнитный резонанс (ПР) в монокристалле титано-цезиевых квасцов в области т-р 2,5—4,2° К. Из спектра ПР вытекает, что g-фактор анизотропен и имеет значения $g_{\|} = 1,25$ и $g_{\perp} = 1,14$. Ширина линии в изученной области т-р не меняется и равна 250±50 *гс*; эта величина не может быть объяснена чисто дипольными магнитными взаимодействиями, значительную роль должны играть обменные силы. Полученные из опыта значения g-факторов не могут быть объяснены обычной теорией расщепления основного энергетич. уровня Ti^{3+} в электрич. поле кристалла. Колич. истолкование эксперим. результатов удается, если допустить существование ковалентной π-связи между ионом Ti^{3+} и окружающими его молекулами воды. Как было показано (Van Vleck J. H., J. Chem. Phys., 1935, **3**, 807), d^1-электрон не может участвовать в σ-связи с октаэдрич. комплексом молекул воды. С. А.

74249. Магнитная восприимчивость Cu, Ag и Au и ошибки метода Гуи. Генри, Роджерс (The magnetic susceptibilities of copper, silver and gold and errors in the Gouy method. Henry W. G., Rogers J. L.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 3, 223—236 (англ.)

Определены значения уд. магнитной восприимчивости при 23° для Cu (—0,0859±0,0002·10^{-6}), Ag (— 0,1812±±0,0005·10^{-6}), Au (—0,1421±0,0004·10^{-6}). Обсуждено введение поправки на ферромагнетизм примесей и сравнены вероятные ошибки при работе методом Гуи с длинными и короткими образцами. В. Г.

74250. Парамагнитный резонанс двухвалентного марганца, внедренного в различные решетки. Виринген (Paramagnetic resonance of divalent manganese incorporated in various lattices. Wieringen J. S. van), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 118—126; Discuss. 173—186 (англ.)

Исследования проводились на порошках диамагнетиков, содержащих 0,005—0,1% Mn, при комнатной т-ре на длинах волн 3 и 1,25 *см*. Наблюдалась сверхтонкая структура (СТС) электронного резонанса иона Mn^{2+} с константами (в *э*): $KMgF_3$ (**I**) 98; CaF_2 99; $CsCaF_3$ 97; CaO 91; 4MgO·$\cdot 3Al_2O_3$ 87; 6MgO·As_2O_5 87; $MgAl_2O_4$ 87; 0,1Zn·$1Al_2O_3$ 81; ZnS 69; CdS (**II**) 65; CdTe (**III**) 59. Значения g-факторов **II** и **III** равны 2,006 и 2,008 соответственно; для остальных в-в 2,004. В **I** обнаружено слабое расщепление компонент СТС за счет тонкой структуры. Автор считает, что величина константы зависит от характера связи иона Mn^{2+} с соседними частицами; чем более ковалентны эти связи, тем меньше константа. Принимая, что во фторидах и в водн. р-рах связь Mn^{2+} с окружением чисто ионная, автор находит для связей O, S, Se и Te «степень ковалентности» соответственно 10—20, 30, 35 и 40%. Л. Ш.

74251. Некоторые новые детали кривых антиферромагнитного резонанса в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ на частоте 9500 *Мгц*. Гарбер, Герритсен (Some further details of the antiferromagnetic resonance diagram in $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ at 9500 MHz. Garber M., Gerritsen H. J.), Physica, 1956, **22**, № 3, 189—193 (англ.)

Проведены тщательные измерения зависимости резонансного поля от угла β между осью a кристалла и внешним полем, находящимся в плоскости ab кристалла. Измерения проводились при 1,4° К на частоте 9500 *Мгц*. В верхней части диаграммы вблизи $\beta^2 = 0$ наблюден минимум в 120 ± 20 *э*, величина которого не зависит от т-ры до 3,5° К. На теоретич. кривой (РЖХим, 1955, 13522) имеется минимум при $\beta = 0$ в 15 *э*, обусловленный уменьшением g-фактора при удалении от оси a. Максимумы этой кривой находятся при $\beta = 3 \pm 0,5°$, в то время как на эксперим. кривой максимумы ближе к оси a. Таким образом, причина появления наблюденного минимума остается неизвестной. К. В.

74252. Ширина линий антиферромагнитного резонанса в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ на частоте 9400 *Мгц*. Герритсен, Гарбер, Древес (Antiferromagnetic resonance line widths in $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ at 9400 MHz. Gerritsen H. J., Garber M., Drewes G. W. J.), Physica, 1956, **22**, № 3, 213—223 (англ.)

Изучена температурная зависимость ширины линий (ШЛ) антиферромагнитного резонанса в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ на частоте 9400 *Мгц*. Постоянное поле H было направлено по оси a кристалла. Наблюдались оба пика антиферромагнитного резонанса: пик в низких полях $H_L < H_C$ и пик в высоких полях $H_H > H_C$ (H_C — критич. поле). ШЛ H_L быстро увеличивается с т-рой: от 140 *э* при 3° К до 3000 *э* при 4,1° К. При 4,1° К $H_L = 0$ и $d\omega / dH_L = 0$; поэтому малое изменение ШЛ по частоте вызывает большое изменение по полю. Линия H_L в низких полях асимметрична: полуширина со стороны больших полей (правая) больше левой. Линия в больших полях H_H, будучи симметричной в пределах ошибок опыта, имеет отличную от H_L зависимость от т-ры: от 2,5 до 3,4° К ШЛ приблизительно постоянна и меньше, чем ШЛ парамагнитного резонанса ($\Delta H_H \sim 10$—30 *э*); при понижении т-ры ниже 2,5° К ШЛ быстро возрастает, и медленно — при повышении т-ры выше 3,4° К. Наблюдаемое изменение ΔH_H от т-ры объясняется тем, что резонансное значение поля для пика в высоких полях при этих т-рах близко к H_c. Проведены также измерения ШЛ в плоскостях ab и ac кристалла в зависимости от угла β между осью a и внешним полем. ΔH_H сужается для небольших углов β ниже 2,3° К и уширяется выше 2,3° К. К. В.

74253. Анизотропия и магнитострикция некоторых ферритов. Бозорт, Тилден, Вильямс (Anisotropy and magnetostriction of some ferrites. Bozorth R. M., Tilden Elizabeth F., Williams Albert J.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 6, 1788—1798 (англ.)

Измерены константы K_1 магнитной анизотропии и константы λ_{100}, λ_{111} магнитострикции монокристаллов ряда ферритов с общей ф-лой MFe_2O_4, где M = Mn, Fe, Co, Ni или Zn в различных пропорциях. Ферриты Co характеризуются $K_1 > 0$, большими абс. величинами и отрицательным знаком λ_{100}. На магнитные свойства (анизотропию, форму гистерезисной петли) ферритов Co значительное влияние оказывает отжиг в сильном магнитном поле, направленном под углом к кристаллографич. осям. Все эти особенности исчезают при приближении состава ферритов к стехиометрическому ($CoFe_2O_4$ или Fe_3O_4). Значительное влияние отжига в поле обна-

ружено также у $Co_{,32}Zn_{0,24}Fe_{2,18}O_4$. Измеренные значения K_1 (при 20 и —196°), а также λ_{100} и λ_{111} табулированы. Ш. К.

74254. Теория ионного упорядочения, искажений кристаллической структуры и магнитного обмена, вызываемых ковалентными силами в шпинелях. Гуднаф, Лоб (Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. Goodenough J. B., Loeb A. L.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 2, 391—408 англ.)

Проведен анализ возможных случаев образования ковалентных связей между катионами и анионами в шпинелях. Показано, что тетраэдрич. связывающие орбиты образуются преимущественно у катионов с заполненной *d*-оболочкой, которая отделена малым энергетич. зазором от ближайших незаполненных *p*- и *s*-оболочек, октаэдрич. связывающие орбиты — у ионов переходных элементов, имеющих частично заполненные *d*-оболочки с внешней электронной конфигурацией d^3 или d^6, квадратные связывающие орбиты — у ионов переходных элементов с внешней электронной конфигурацией d^4, d^8 или d^9. Катионы с тетраэдрич. направленностью ковалентных связей, располагаются в шпинелях в тетраэдрич. положениях, а катионы с октаэдрич. и квадратной направленностью связей в октаэдрич. положениях. Проведена качеств. оценка прочности возможных ковалентных связей различных катионов в шпинелях и предсказаны наблюдаемые на опыте распределения ионов в окислах со структурой шпинели. Рассмотрены искажения кристаллич. структуры; показано, что превращение куб. шпинели в ромбич. обусловлено упорядочением катионов в октаэдрич. местах, вызываемым своеобразным электронным упорядочением, а превращение куб. шпинели в тетрагональную обусловлено образованием ковалентной связи. На основе этого объяснено различие между Fe_3O_4 и Mn_3O_4, $ZnMn_2O_4$, $CuFe_2O_4$. Объяснена тетрагональная структура металлич. In и шпинелей $CdIn_2O_4$ и $CaIn_2O_4$, разница в температурном ходе электросопротивления в области фазового перехода в Fe_3O_4, Mn_3O_4 и $ZnMn_2O_4$, парамагнетизм гаусманита Mn_3O_4 ниже 72° К. Указано, что для гаусманита следует принимать ф-лу $Mn^{2+}(Mn_2^{3+})O_4$, а не $Mn^{2+}(Mn^{2+}Mn^{4+})O_4$. Авторы предлагают механизм обменного взаимодействия электронов — «полуковалентный» обмен, который заключается в том, что благодаря сильному перекрыванию заполненной *p*-оболочки аниона O^{2-} с незаполненной гибридной орбитой катиона возникает связь одного из электронов *p*-оболочки с нескомпенсированным спином катиона. Поскольку в образовании этой связи принимает участие лишь 1 электрон, авторы называют ее «полуковалентной». Электрон, образующий такую связь, имеет спин, параллельный нескомпенсированному спину катиона. Другой электрон аниона имеет, следовательно, спин, антипараллельный нескомпенсированному спину катиона и может, таким образом, образовывать аналогичную «полуковалентную» связь с катионом, находящимся с другой стороны аниона. В результате этого спины двух соседних катионов, разделенных между собой анионом, будут иметь антиферромагнитную ориентацию. С помощью понятия о «полуковалентном» обмене авторы объясняют магнитные свойства Fe_3O_4, Mn_3O_4 и $CuFe_2O_4$. А. П.

74255. К вопросу об ориентирующем действии магнитного поля на рост диа- и парамагнитных кристаллов. Ямзин И. И., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 206—211

В работе теоретически рассмотрено ориентирующее действие магнитного поля на растущие в расплаве кристаллы, обладающие анизотропией магнитной восприимчивости. Автор приходит к выводу, что обнаружение ориентирующего действия магнитного поля наиболее вероятно в двух случаях: 1) если кристаллов немного и они возникают и растут в вязком расплаве и 2) если в расплаве образуются ферромагнитные кристаллы хим. соединения при наличии эвтектич. или перитектич. точки. Я. Д.

74256. О магнитной симметрии кристаллов. Тавгер Б. А., Зайцев В. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 3, 564—568

Рассмотрена симметрия кристаллов, обладающих магнитным моментом. Кроме преобразований координат, рассмотрены преобразования, содержащие замену знака времени. Выведены соответствующие точечные группы преобразований симметрии. Указано на несимметричность структуры кристаллов, обладающих магнитным моментом, относительно замены знака времени. Б. Т.

74257. Идентификация органических оснований по оптическим свойствам дилитуратов (нитробарбитуров) вторичных алифатических аминов. Плейн, Дьюи (Identification of organic bases by means of the optical properties of dilliturates (nitrobarbiturates) secondary aliphatic amines. Plein Elmer M., Dewey Bartlett T.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 307—308 (англ.)

Приводятся кристаллографич. и оптич. свойства дилитуратов 20 вторичных алифатич. аминов, позволяющие идентифицировать вторичные алифатич. амины. В. Г.

74258. Об оптической ориентировке ортита. Вартанова Н. С., Золотухин В. В., Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 31—37

При составлении В. С. Соболевым таблиц оптич. ориентировки минералов им был обнаружен ряд противоречий и неточностей в различных справочниках (Винчелла, Ларсена и Бермана, Розенбуша). В частности, эти противоречия наблюдаются и для ортита. Для выяснения истинной ориентировки оптич. индикатрисы ортита авторы данной работы провели ряд тщательных измерений и исследований образцов ортита. Результаты показали правильность данных Розенбуша и ошибочность их у Винчелла. Г. П.

74259. Кристаллы льда. Басс, Магун (Eiskristalle. Bass R., Magun S.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 10, 213—217 (нем.)

Обзор. Библ. 23 назв. А. Х.

74260. Рекристаллизация в металлах как процесс возврата и зарождения центров. Кеннеди (Recrystallization in metals as a recovery-nucleated process. Kennedy A. J.), Metallurgia, 1955, **52**, № 314, 265—269 (англ.)

Рассмотрены современные теоретич. представления о механизме рекристаллизации металлов, процессы возврата и рекристаллизации на различных стадиях ползучести, представления автора о влиянии границ субзерен и полигонизации в сплавах на зарождение и рост зародышей рекристаллизации, отклонения параметров процесса кристаллизации в реальном сплаве от теоретич. величин. Л. М.

74261. Исследование спекания германия. Кимура (ゲルマニウムの燒結について. 木村尙), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 10, 567—571 (япон.; рез. англ.)

Для получения Ge высокой чистоты использован метод порошковой металлургии. Получен отрицательный результат, так как Ge очень трудно спекается и поэтому в образцах остается много пустот, даже после обжига почти при т-ре плавления. Однако спекшийся при 850° образец имеет характерный для Ge раковистый излом, указывающий на сцепление частиц Ge. Усадки при спекании не обнаружено. Процесс спекания исследован металлографич. методами. А. Х.

74262. Влияние V_2O_5 на образование двойного феррита никеля и цинка. Граймс, Томассен, Джефферсон, Котхари (Effect of V_2O_5 on nickel-zinc ferrite formation. Grimes D. M., Thomassen L., Jefferson C. F., Kothary N. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2205 (англ.)

Обнаружено, что при данном времени обжига примесь

V_2O_5 уменьшает т-ру обжига, необходимую для образования феррита из смеси NiO, ZnO и Fe_2O_3. Этот эффект не обнаружен для примесей: Li_2CO_3, KCl, BeO, $FeCl_2$, B_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3, P_2O_5, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 и MoO_3. Уменьшение т-ры зависит от кол-ва V_2O_5 и состава смеси. 0,75 моля V_2O_5 уменьшает т-ру на 400° для состава $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$. В качестве критериев полноты р-ции при обжиге служили окраска, размер зерна, плотность, рентгенограммы и магнитные свойства. А. Х.

74263. **Повышение скорости роста кристалла подачей на него колебаний звуковой частоты. Витовский Б. В.**, Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1955, вып. 11, 221—222

Показано, что объемная скорость роста кристалла, колеблющегося с частотой 50 *гц* и с амплитудой колебания 0,1—0,5 *мм*, в 4 раза больше скорости роста спокойно висящего в р-ре кристалла при прочих равных условиях. Это приписано ускорению диффузии в-ва через формирующий слой, прилегающий к кристаллу. Е. П.

74264. **Современные методы и результаты в области выращивания монокристаллов. Часть I. Теоретические основы. Нёйхаус** (Methoden und Ergebnisse der modernen Einkristall-Züchtung. Teil I: Theoretische Grundlagen. Neuhaus A.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, **28**, № 3, 155—161 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор теорий кристаллизаций из расплава и р-ра. Библ. 28 назв. А. Х.

74265. **К вопросу о выращивании монокристаллов титаната бария. Бенеш, Беднаржова, Шафрата** (A contribution to the growing of single crystals of barium titanate. Beneš Josef, Bednářová Vendulka, Šafrata Stanislav), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 1, 56—64 (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 31832.

74266. **Выращивание монокристаллов $BaTiO_3$ из расплавов, содержащих $BaCl_2$. Шафрата, Беднаржова, Бенеш** (The growth of single crystals of barium titanate from melts with barium chloride. Šafrata Stanislav, Bednářová Vendulka, Beneš Josef), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 2, 185—191 (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1956, 38894.

74267. **Образование зародышей и рост кристаллов хлорида серебра. Кобаяси** (Nucleus formation and growth of silver chloride. Kobayashi Koichi), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repst Tohoku Univ., 1953, ser. I, **37**, № 1, 125—130 (англ.)

Пересыщенный р-р AgCl получали быстрым смешением водн. р-ра $AgNO_3$ с равным объемом KCl. Конц-ию ионов Ag^+ и, следовательно, ход кристаллизации определяли по э. д. с. концентрационной ячейки. Исследован интервал начальных конц-ий ионов Ag^+ и Cl^- от $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ (когда осаждение не происходит вовсе) до $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ *M* и выше (когда р-ция сопровождается быстрым падением конц-ии ионов Ag). Между этими крайними случаями кривые зависимости конц-ии ионов Ag^+ от времени обнаруживают относительно плоские участки, после которых конц-ия быстро падает. Эти участки интерпретируются как периоды индукции. Подтверждено соотношение $IS^n = A$, где I — индукционный период, S — степень пересыщения, A и n — константы. Исходя из допущения, что скорость р-ции определяется в основном числом зародышей, сделан вывод, что общее число ядер, образующихся в начальный момент в ходе кристаллизации, почти не изменяется. На основании кинетич. теории выводится ур-ние для скорости роста кристаллов в предположении, что число ядер в процессе роста остается постоянным. Вычислен средний радиус зародыша для любой стадии кристаллизации. С помощью теории Оно (Ono S., Tech. Reps. Kyûsyû Imp. Univ., 1944, **19**, 9) вычислено поверхностное натяжение σ между зародышем и пересыщ. р-ром (~20 *дн/см*). С. Я.

74268. **Ориентированный рост кристаллитов при испарении. Кристаллиты фтористых соединений на плоскостях спайности монокристаллов. Сигета** (Oriented overgrowth of evaporated crystallites. Fluoride crystallites on cleavage surfaces of single crystals. Shigeta Jiro), J. Phys. Soc., Japan, 1956, **11**, № 3, 206—210 (англ.)

Электронографическим методом исследован ориентированный рост кристаллитов в тонких пленках LiF, NaF, CaF_2, MgF_2, AlF_3 и $NaAlF_6$, полученных возгонкой в вакууме на плоскости спайности монокристаллов PbS, NaCl, Mo и ZnS, подогретых до 15—450°. Ориентированный рост наблюдается даже при больших различиях параметров решеток пленок и подложек (>20%). С другой стороны, для CaF_2 на NaCl наблюдается случайная ориентация, хотя параметры различаются только на 3%. Двойниковые структуры не наблюдались, что опровергает механизм ориентированного роста Мензера (Menzer G., Naturwissenschaft, 1938, **26**, 385; Z. Kristallogr., 1938, **A99**, 410). Автор считает, что объяснение причины ориентированного роста кристаллитов следует искать в ядерной теории (Uyeda R., Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1942, **26**, 809; Schultz L. G., Acta crystallogr., 1951, **4**, 483). В. Х.

74269. **Влияние среды при росте кристаллов на соответствие между морфологией и кристаллической структурой. Взаимодействие кристалла с растворителем (I). Керн** (Influence du milieu de croissance sur la correspondance entre morphologie et structure cristalline. Interaction du cristal en du solvant (I). Kern Raymond), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 7-9, 461—474 (франц.)

74270. **К вопросу об ориентированной кристаллизации иодистого и бромистого калия на мусковите. Каменцев И. Е.**, Кристаллография 1956, **1**, № 2, 240—243

На системах KBr — мусковит и KJ — мусковит изучена зависимость процента ориентированной кристаллизации от относительной разности параметров срастающихся плоских сеток. С целью избежания выпадения кристаллов из верхних слоев капли использовалась вертикальная кювета-кристаллизатор с помещенной в нее в вертикальном положении пластинки слюды. Найдено, что процент ориентированных кристаллов зависит от условий опыта. Получена полная ориентация KBr на мусковите, когда относительная разность параметров сеток достигает 11,4%. Изменение процента ориентации происходит не постепенно, а резким скачком вблизи значения относительной разности параметров, допускаемого законом пределов Руайе. Снижение величины „граничного" переохлаждения обусловлено уменьшением относительной разности параметров срастающихся плоских сеток, последняя, в свою очередь, влияет на вероятность появления кристаллич. зародышей. М. К.

74271. **Выращивание кристаллов виннокислого этилендиамина. Поздняков П. Г.**, Кристаллография, 1956, **1**, № 2, 228—234

Установлено, что кристаллы $C_6H_{14}N_2O_6$ (I) обладают резко выраженным односторонним ростом в направлении отрицательного конца оси 2-го порядка *b*. Предложен метод выращивания I широкого поперечного сечения, основанный на использовании широких затравок. Затравки являются головками больших кристаллов. Установлено влияние пересыщения р-ра на форму и качество кристаллов. Найдено существование области пересыщений, внутри которой рост кристалла сопровождается образованием неоднородностей. Выбран режим роста, при котором выращивание однородных кристаллов весом >1 *кг* осуществляется за 20 дней. Для промышленного выращивания предложена особая ориентировка затравки и спец. прием ее крепления на кристаллоносце. Выяснено влияние состава р-ра и примесей в нем на рост I. Избыток этилендиамина в р-ре (pH 7,2) повышает скорость роста и устраняет выклинивание кристаллов. Примеси не влияют

на рост кристаллов I. Описанный прием выращивания может быть использован для других в-в, обладающих односторонним ростом. М. К.

74272. Замедленное образование кристаллов. Герхард (Verzögerte Kristallbildungen. Gerhard H.), Mikrokosmos, 1956, **45**, № 5, 103—105 (нем.)

Исследовали влияние среды на образование кристаллов с целью решения ряда вопросов медицины и ботаники, в частности вопроса образования труднорастворимых кристаллов при медленной диффузии реагирующих ионов внутри растительной клетки (а также в человеческих организмах — образование «камней»). Опыты проводились в стеклянной диффузионной трубочке, заполненной тремя слоями: нижним (5 *см* высотой) с первой компонентой, промежуточным слоем (4%-ный р-р желатины) и верхним слоем, содержащим водн. р-р второй компоненты. Кристаллизация велась при разных т-рах и конц-иях в течение 1—2 дней. Установлено, что замедление кристаллизации ведет к образованию более крупных кристаллов округлых форм. Н. Г.

74273. О кристаллизации слоев сурьмы, полученных испарением. Гёцбергер (Über die Kristallisation aufgedampfter Antimonschichten. Götzberger Adolf), Z. Phys., 1955, **142**, № 2, 182—200 (нем.)

Установлено, что Sb, испаряясь в вакууме, сперва образует при конденсации на покровном стекле стабильный слой аморфной Sb толщиной $<$200А; при толщине слоя 200—2000 А образуются сначала почти круглые кристаллы („превращение 1-го рода"), измерена скорость их роста и ее температурная зависимость. Процесс завершается образованием гладкой металлич. поверхности. Если удается, повышая скорость испарения, получить слой аморфной Sb толщиной $>$2000 А, то наблюдаются «превращения 2-го рода»: «взрывная» кристаллизация, идущая из одного центра. Завершение этого процесса дает поверхность с правильно распределенными кристаллами. «Взрывные волны» вызываются мгновенным выделением тепла при зародышеобразовании и сильно зависят от теплопроводности и толщины слоя. Автор приводит расчет «волн», используя понятие «взрывной волны» у газов. В тех участках, где уже было «превращение 1-го рода», взрывная кристаллизация не происходит. При осаждении Sb на слой, где уже имеет место «превращение 1-го рода», образуется слой Sb различной толщины из-за различной конденсации на аморфной и кристаллич. поверхности, а вокруг круглых кристаллов — дендриты Sb от поверхностного передвижения атомов. При направлении паров Sb перпендикулярно к поверхности конденсированного слоя в шарообразных кристаллах образуются новые волосообразные зародыши, а в остальных местах — скопления маленьких кристалликов; при направлении паров наклонно к поверхности конденсированного слоя атомы Sb передвигаются к границам зерен, резко очерчивая их границы. Все результаты сведены в таблицу, позволяющую характеризовать различные структуры слоев Sb, полученных испарением, в зависимости от механизма кристаллизации. М. Л.

74274. Влияние борной кислоты на рост кристаллов тартрата этилендиамина. Бут, Бакли (The effect of boric acid on the growth of ethylene diamine tartrate crystals. Booth A. H., Buckley H. E.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 6, 1162—1165 (англ.)

Изучалось влияние добавок борной к-ты (**I**) на выращивание крупных кристаллов тартрата этилендиамина (**II**). Кристаллы выращивались на затравках весом в 0,8 *кг* в 5-*л* кристаллизаторах с реверсивным вращением. При конц-ии **I** $<$ 0,2 *г/л* изменений не наблюдалось. Добавка от 0,2 до 0,6 *г/л* **I** приводит к прогрессивному уменьшению скорости роста кристалла. При этом в результате избирательной адсорбции ионов примеси на кристалле появляются грани $(\bar{1}\bar{1}1)$ и $(11\bar{1})$, а обычные для кристаллов **II** грани $(\bar{1}10)$ и $(1\bar{1}0)$ исчезают. Такое явление наблюдается только на отрицательном конце оси *y* кристалла. Подобное изменение габитуса кристалла ведет к тому, что дефект роста в виде «вуали», часто образующийся в пирамидах роста $(\bar{1}10)$ и $(1\bar{1}0)$, исчезает. Кроме того, добавка **I** значительно раздвигает пределы пересыщения р-ра, в которых не происходит спонтанного зарождения кристаллов. Все это позволяет предложить **I** в качестве модификатора, с помощью которого можно выращивать бездефектные кристаллы **II** с повышенными скоростями. Л.Ц.

74275. Случайные фигуры роста в алмазе. Толанский, Эмара (An occasional mode of growth in diamond. Tolansky S., Emara Sayeda H.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 8, 559—561 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 25716.

74276. Наблюдения над процессом спирального роста кристаллов бифосфата аммония. Леви (Osservazioni sopra il processo di accrescimento a spirale in cristalli di bifosfato di ammonio (ADP). Levi L.), Nuovo cimento, 1956, **3**, № 2, 484—485 (итал.)

На кристалле $NH_4H_2PO_4$ длиной ~9 *см* на гранях (100) и (010) обнаружены системы криволинейных слоев. В проходящем свете выявлены особенности внутреннего строения кристалла. Для установления связи между наблюдаемыми особенностями внутреннего строения кристалла и рельефа граней исследованы специально выращенные из пересыщ. р-ра маленькие (несколько *мм*) кристаллики. На них обнаружены спирали роста и серии криволинейных слоев. Хим. анализами установлено влияние примесей на послойное нарастание граней. Р-р, из которого выращен кристалл с четким эффектом слоистости, отличается повышенным содержанием примесей Cu^{2+} и Ba^{2+}. Аналогичное повышение конц-ии примесей обнаружено в части кристалла, образовавшейся путем отложения слоев. Н. Г.

74277. О взаимодействии двойников в висмуте, цинке и сурьме. Старцев В. И., Косевич В. М., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 3, 412—414

Исследование производилось при комнатных т-рах на монокристаллах в различных условиях нагружения. В Sb при достаточно большой нагрузке чаще всего осуществляется проникновение двойника одной системы сквозь двойник другой системы без разрыва, в Bi это проникновение встречается тогда, когда старая двойниковая прослойка не шире 0,03 *мм*, а в Zn — лишь в спец. случаях (напр., при изгибе в плоскости, параллельной старой двойниковой прослойке). В Zn чаще всего новый двойник, встретив старый, прекращает распространение, даже не вызвав вторичного двойникования; пограничные области возле двойника сильно упрочнены. В Sb и Bi новые двойники легко проникают сквозь старые при помощи вторичных двойников, так как двойниковая прослойка имеет мало искаженную решетку (имеет место упругое двойникование Sb и упругое изменение поперечных размеров двойников в Bi). В Sb и Bi двойникование обычно заканчивается раскалыванием по плоскости спайности. В отличие от Bi и Sb в Zn взаимное пересечение двойников почти не препятствует расширению каждого двойника в отдельности. М. Л.

74278. О возникновении микроступеней и вицинальных холмиков при росте кристаллов. Клебер (Über die Entstehung von Mikrostufen und Vizinalhügeln beim Kristallwachstum. Kleber W.), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1955, № 11, 251—263 (нем.)

Рассматривается процесс возникновения микроступеней (высотой ~1000—10 000 А) на гранях кристаллов; предполагается, что основная роль при этом принадлежит процессу неоднородного образования двумерных зародышей в местах нарушений поверхности грани. Показано, что линейная скорость продвижения ступени определяется ее высотой; это приводит к систематич. наложению друг на друга слоев роста разной высоты (менее высокая ступень догоняет более высокую) и образованию микросту-

пеней. Предполагается, что последовательное наложение микроступеней приводит к образованию вицинальных холмиков. На примере кристаллов барита и пирита показано, что главные ребра таких слоистоступенчатых образований параллельны рядам решетки со сравнительно большими энергиями связи. Приводятся проекции структур барита и пирита на грань (001); со структурно-теоретич. точки зрения объясняется прямолинейность ребер, параллельных [120] барита, и криволинейность ребер, параллельных [100] и [010], а также морфологич. различие ребер, параллельных [010] и [100] пирита. Н. Г.

74279. Опыты по исследованию процесса разрушения кристаллов NaCl. М е л а н х о л и н Н. М., Р е г е л ь В. Р., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 6, 817—821

Методом замедленной киносъемки в поляризованном свете исследовался процесс возникновения и развития трещин при растяжении образцов из природных монокристаллов NaCl. Рост трещины, ведущей к разрыву, обычно начинается от ребра, а не от царапины на поверхности образца. Трещины распространяются скачкообразно, и при каждой остановке роста трещины у конца ее возникает пара перекрещенных сдвигов по обеим плоскостям скольжения. На линии сдвигов рост трещины тормозится, т. е. полосы сдвигов не способствуют, а, наоборот, препятствуют развитию трещин. Предполагается, что это препятствие создается лишь теми областями полос сдвигов, где имеются сжимающие напряжения. Высказывается предположение, что процесс сдвигообразования не подготовляет разрушение кристалла NaCl и не облегчает его, а, наоборот, затрудняет. Отмечается, что трещины не обладают эллиптич. сечением, как это часто считают для упрощения математич. трактовки, но имеют клинообразную форму. М. Ш.

74280. Исследования рентгеновских кривых рассеяния с помощью. Фурье-анализа. Б р е й т л и н г, Х е р р е, Р и х т е р (Untersuchungen zur Fourier-Analyse von Röntgenstreukurven. B r e i t l i n g G., H e r r e F., R i c h t e r H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 6, 151—152 (нем.)

Путем Фурье-анализа рентгенограммы активированного угля и расчета кривых распределения атомов для единичного и двойного слоев графита с 40 и 80 атомами C, соответственно, показано, что использование кривых рассеяния до значений $\sin\vartheta/\lambda > 1{,}0$ (2ϑ — угол рассеяния, λ — длина волны) может повлечь за собой появление побочных максимумов. Первый из них, лежащий $\sim$1,9 A, не соответствует никаким межатомным расстояниям или расстояниям между слоями в высокодисперсном кристаллич. графите, и он, в то же время, появляется при расчете кривой распределения с помощью ф-лы анализа Фурье единичного слоя графита. Показана вероятность существования в активированном угле двойных графитных слоев. Е. П.-К.

74281. Электропроводность модификаций углерода. И н о к у т и, Т о и (炭素類の電気傳導度. 井口洋夫, 遠井量明), 炭素, Тансо, Carbons, 1955, **5**, № 1, 7—11 (япон.; рез. англ.)

Электросопротивление ρ порошкообразных модификаций углерода зависит от давления p по ур-нию $\rho = a/p + b$. Экстраполированные значения ρ ($\rho_\infty = b$) сгруппированы в соответствии с линейными размерами плоскостей спайности кристаллитов ($\overline{a}$): графит, 0,029 *ом·см*, $\overline{a} > 400$ A; ацетиленовая сажа, 0,077 *ом·см*, $\sim$40 A; пековый кокс (обожженный при $\sim$1100°), 0,083 *ом·см*, $\sim$40 A; пековый кокс, 0,26 *ом·см*, $\sim$20 A; газовая сажа, 0.32 *ом·см*, 20—30 A; древесный уголь, $\sim 10^3$ *ом·см*, $\sim$10 A; пек, 10^7 *ом·см*. Энергия активации, определенная из зависимости ρ от т-ры, весьма мала, напр. для газовой сажи она равна 10^{-2}—10^{-3} *эв*. Некоторые сорта графита обнаруживают переход от полупроводниковой к металлич. проводимости в области т-р 400—500°. А. Х.

74282. Слой пиролитического угля. Основной материал для радиотехнических сопротивлений. Б е л л ю г (La couche de carbone pyrolytique. Matériau de base pour les résistances a usage radioélectrique. B e l l u g u e J a c q u e s), Ann.radioélectr., 1956, **11**, № 43, 89—99 (франц.; рез. англ.)

Механизм образования угольных слоев на подложке исследован путем построения кривых зависимости проводимости от времени разложения углеводородов над подложкой. Ход кривых при осаждении угольного слоя на керамич. подложку связан с разрастанием угольного слоя из определенных центров кристаллизации, причем возможно сохранение незаполненных мест в первом слое после начала роста последующих слоев. Для выяснения зависимости формы кривых от характера подложки проведено осаждение угольных слоев на керамике различной гладкости и на аморфном кварце (на свежих подложках и на подложках, с которых был выжжен нанесенный ранее слой пиролитич. угля). Осаждение угольного слоя происходит на центрах кристаллизации: либо на оставшихся после выжигания кристалликах C (на отожженных подложках), либо на собственных центрах (керамика). На кварце, где отсутствуют кристаллич. неоднородности, осаждение первого угольного слоя происходит с задержкой. Сопротивление слоев при нагревании до 2000° не изменяется. Л. Р

74283. Инфракрасные спектры углей. Г о р д о н, А д а м с, П и т т, У а т с о н (Infra-red spectra of coals. G o r d o n R. R., A d a m s W. N., P i t t G. J., W a t s o n G. H.), Nature, 1954, **174**, № 4441, 1098—1099 (англ.)

Образцы получали прессованием смеси растертого угля с KBr. ИК-спектры исследованы в области 3500—600 $см^{-1}$. Установлено, что время растирания неодинаково для различных углей (для битуминозного — 5 час., для антрацита — 20 час.); дополнительное растирание не изменяет кривой поглощения. Полученный в результате прессования угля с KBr диск весом 350 *мг* и толщиной 1,5 *мм* содержал 0,5% угля. Преимущество данного способа по сравнению с методом суспендирования в жидком парафине заключается в возможности колич. сравнения спектров. Показано, что в этом методе высокая степень рассеяния света углями различных марок вызвана либо неправильным расстиранием, либо агрегацией частиц суспензии. Предлагаемый метод дает возможность изучать спектры в области 2850, 1450 и 1370 $см^{-1}$, которые ранее не могли быть изучены. Запись спектра должна производиться непосредственно после приготовления диска, так как после некоторого времени появляются дополнительные полосы поглощения при 1110, 1043, 997 и 918 $см^{-1}$. В. К.

74284. Электрические и оптические свойства каменных углей. С х ё й е р (Elektrische und optische Eigenschaften von Steinkohle. S c h u y e r J.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 5-6, 74—78 (англ.)

Сопоставлены некоторые оптич. и электрич. свойства витренов каменных углей разной степени метаморфизма. Для объяснения свойств принята модель Херша (РЖХим, 1956, 44172), согласно которой уголь, в основном, состоит из поликонденсированных ароматич. ламелл, несущих по краям водород, боковые цепи или нафтены и связанных между собой боковыми цепями как мостиками. Величина энергии связи ламелл в кристаллите пропорциональна их размеру. При содержании C < 91% эта энергия меньше энергии связи C—C алифатич., этому приписано пластич. состояние в углях с C <91%. Угли с C < 90% — изоляторы, а с C>90% — полупроводники, сопротивление которых обратно пропорционально площади ламелл. Несовпадение кривых диэлектрич. проницаемости и квадрата показателя преломления связано для углей с C <87% с некоторой полярностью их структурных единиц, а для

углей с C > 87% — с проводимостью угля. Из величины среднего дипольного момента сделан вывод о симметрич. расположении полярных групп в структурных единицах. Из кривых молярной рефракции следует, что для витренов с C > 90% перенос заряда идет между 2—3 ламеллами. Эти области предложено называть комплексами. Степень окрашенности витренов в тонких срезах связана с границей поглощения при разной обуглероженности угля. Л. Р.

74285 Д. Структура $(NH_3)_3CrO_4$. Мак-Ларен (The structure of triammino-chromium tetroxide. McLaren Eugene Herbert. Doct diss. Washington Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2422 (англ.)

74286 Д. Явления сцинтилляции в NaJ и CsF. Ван-Сайвер (Scintillation phenomena in NaJ and CsF. Van Sciver Wesley Johnson. Doct. diss. Stanford Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2550 (англ.)

74287 Д. Определения структуры N_2O_2 и NH_2OH. Мейерс (Structure determinations of N_2O_2 and NH_2OH. Meyers Edward Arthur. Doct. diss. Univ. Minnesota, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2423 (англ.)

74288 Д. Влияние энергии ультразвука на релаксацию ядер хлора в хлорате натрия. Танттила (The influence of ultrasonic energy on the relaxation of chlorine nuclei in sodium chlorate. Tanttila Walter Hjalmer. Doct. diss. Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2554 (англ.)

74289 Д. Теория ферромагнитной анизотропии при низких температурах. Брукс (A theory of ferromagnetic anisotropy at low temperatures. Brooks Sidney. Doct. diss. Rutgers Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2548 (англ.)

74290 Д. Кристаллическая структура 2,2′-дипиридина. Шрёдер (The crystal structure of 2,2′ bipyridine. Schroeder Edith Dora. Doct. diss., Indiana Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2395 (англ.)

74291 Д. Изменение длины ионного кристалла, вызванное облучением рентгеновскими лучами. Лин Ланьин (The change of length of ionic crystals due to X-ray irradiation. Lin Lan-Ying. Doct. diss., Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2555 (англ.)

См. также: Рентгеногр., электроногр., нейтроногр., исследование 74432, 74437, 74516, 74621, 74654, 74669, 74706, 74707, 74796, 75650. Магнитный резонанс 74120. Термодинамика кристаллов 74335, 74336, 74338. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 74138, 74147, 74149, 74164: Рост кристаллов 74360, 74362—74364, 74366. Приборы и оборудование 75427, 75428, 75430—75433, 75440, 75443

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

74292. О вторых вириальных коэффициентах ансамблей несферических молекул. Касл, Джансен, Досон (On the second virial coefficients for assemblies of non-spherical molecules. Castle Barbara J., Jansen Laurens, Dawson John M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1078—1083 (англ.)

Предлагается след. метод вычисления второго вириального коэфф. $B(T) = (N/8\pi)\int_0^\infty r^2\,dr \iint [1 - \exp(-\Phi/kT)] \times d\omega_1\,d\omega_2$, (в $d\omega$ и $d\omega_2$ входят угловые переменные двух молекул) для ансамбля молекул, взаимодействие которых зависит от их ориентации. Потенциал взаимодействия Φ представляется в виде $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$, где Φ_1 — сферически симметричная часть и Φ_2 — часть, зависящая от ориентации. Φ_2 рассматривается как возмущение (ср. РЖХим, 1955, 51430), и $B(T)$ разлагается в ряд $B(T) = \sum_{m=0}^{\infty} B^{(m)}(T)$, в котором $B^{(m)}(T) = -(N/8\pi)\int d\omega_1 \int d\omega_2 \int_0^\infty r^2\,dr[(-kT)^{-m}/m!]\,(\Phi_2)^m \times \exp(-\Phi/kT)$. При подстановке потенциала Леннард-Джонса $\Phi_1 = 4\varepsilon[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$ получается известное выражение для $B^0(T)$ (Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc., 1924, **A106**, 441). При отсутствии стерич. препятствий или изменений в молекуле из-за индуцирующего действия других молекул $B^{(1)}(T) \equiv 0$. После подстановки потенциала Леннард-Джонса в ф-лу для $B^{(m)}(T)$ подинтегральное выражение состоит из суммы различных степеней (r_0/r) с некоторыми коэфф. C, зависящими от ориентационных сил, так, что в вириальных коэфф. последовательно учитываются в сущности взаимодействия между мультиполями различных порядков. $B(T)$ во втором приближении имеет вид $B^{(0)}(T) + B^{(2)}(T) = (2N\pi r_0^3/3)\,[F(y) - (c/8)\,H_{2k}^{r_\bullet}(y))$. Здесь $y = 2(\varepsilon/kT)^{1/2}$, а $F(y)$ функция, определенная и табулированная ранее (Hirschfelder, Curtiss, Bird. The molecular theory of gases and liquids. New. York, John Wiley and Sons, Inc., 1954), а $H_{2k}^{r_\bullet}$ отличается от $H_{2k}(y)$ (РЖХим, 1956, 25025—25026) заменой Г-функции на неполную Г-функцию $\Gamma_{y^2}(x) = \int_0^{y^2} e^{-t}\,t^{x-1}\,dt$. При наличии индуцированных взаимодействий $B^{(1)}(T) = -(^2/_3)\,N\pi r_0^3 \times (c_{\text{инд}}/2y^2)\,H_k^{r_\bullet}(y)$. Функции $H_{2k}^{r_\bullet}$ табулированы для k от 3 до 6 и $0{,}6 \leqslant y \leqslant 1{,}7$ (через 0,1). Показано, что анизотропная составляющая сил Лондона наиболее существенна и что индукционными силами, вообще говоря, пренебрегать нельзя. Теория применена к CO_2, N_2O, N_2, CO, C_2H_4 и C_2H_6; обсуждены особенности приложения результатов к расчету свойств каждого из перечисленных в-в (РЖХим, 1956, 25010). Е. Б.

74293. Структуры некоторых жидкостей. I. О результатах изучения структур одноатомных жидкостей. Самойлов О. Я., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 241—250

Подчеркивается необходимость учета теплового движения при определении структурных особенностей жидкости. Отмечено, что при плавлении типичных металлов число атомов в области ближней координации уменьшается, а при переходе к элементам 4-й и 5-й групп периодической системы — увеличивается. В. У.

74294. Об изменении коэффициента вязкости и теплопроводности в зависимости от направления (внешнего поля). Моримото (方向性による粘性係數及び熱傳導率の變化について. 森本哲造), 物性論研究, Буссейрон кэнкю, 1956, № 92, 89—94 (япон.)

Используя модель Кеезома (Hirschfelder и др., Molecular theory of gases and liquids. Chapter 1, § 3), автор оценивает влияние внешнего поля на явления переноса. Л. Л.

74295. Теория рассеяния неоднородными твердыми телами, обладающими флюктуациями плотности и анизотропии. Голдстейн, Михалик (Theory of scattering by an inhomogeneous solid possessing fluctuations in density and anisotropy. Goldstein Martin, Michalik E. R.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 12, 1450—1457 (англ.)

Теория рассеяния света аморфными твердыми телами (Debye P. W., Bueche A. M., J. Appl. Phys., 1949, **20**, 518) уточнена с учетом флюктуаций не только плотности, но и анизотропии. В соответствии с этим флюктуации характеризуются как величиной поляризуемости, так и направлением оптич. осей. Определена обобщенная корреляционная функция Г, дающая вероятность одно-

временной флюктуации поляризуемости в двух элементах объема i и j, отстоящих на расстояние r_{ij}; предполагается, что Г зависит от r_{ij}, от угла θ_{ij} между осями флюктуаций и от угла θ_i, определяющего положение второго элемента относительно оптич. оси первого. Интенсивности горизонтальной и вертикальной компонент рассеянного света выражены через интегралы от Г как явные функции от r_{ij} и обоих углов. Показано, что из начального наклона и пересечения кривых, изображающих интенсивности как функции $\sin^2(\theta/2)$, где θ — угол рассеяния, можно найти среднюю величину и среднюю протяженность флюктуаций. Теория применима к стеклам, гелям и жидким кристаллам. В. У.

74296. **Вязкость, теплопроводность и числа Прандтля для воздуха, O_2, N_2, NO, H_2, CO, CO_2, H_2O, He и Ar. Хилсенрат, Тулукян** (The viscosity, thermal conductivity, and Prandtl number for air, O_2, N_2, NO, H_2, CO, CO_2, H_2O, He and A. Hilsenrath Joseph, Touloukian Y. S.), Trans. ASME, 1954, **76**, № 6, 967—985 (англ.)

Табулированы значения динамич. и кинематич. вязкости, коэфф. теплопроводности и чисел Прандтля для указанных десяти газов в интервале т-р от 100 до 1000—2000°К и при давл. в 1*атм*, подсчитанные по ф-лам, недавно полученным Национальным бюро стандартов. Для определения динамич. вязкости воздуха, водорода, водяного пара и гелия были использованы эмпирич зависимости. Во всех остальных случаях подсчет динамич. вязкости производился на основе приближенного решения Леннард-Джонса. Приведены таблица и ф-лы (теоретич. и эмпирич.), позволяющие учесть влияние давления (до 100 *атм*), на динамич. вязкость азота, кислорода, водорода, аргона, водяного пара и углекислого газа. Уд. теплоемкости C_p газов, необходимые для вычисления значений чисел Прандтля, были найдены из эксперим. данных по $p — V — T$ с помощью термодинамич. соотношений. Библ. 111 назв. А. Д.

74297. **Нулевая кинетическая энергия жидкого гелия. Хеншоу, Херст** (The zero-point kinetic energy of liquid helium. Henshaw D. G., Hurst D. G.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 12, 797—700 (англ.)

Вычислена нулевая кинетич. энергия жидкого He с использованием потенциала межатомного взаимодействия, скрытой теплоты испарения и радиальных функций распределения, полученных авторами методом нейтронной дифракции. Расчеты проведены для различных форм межмолекулярного взаимодействия типа Морзе и Ленард-Джонса и для двух т-р (4,24 и 2° К). Рассчитанная нулевая энергия жидкого He лежит между 9,0 и 12,6° К. Д. З.

74298. **«Ячеечная» модель жидкости в приложении к He^3. Темперли** (The liquid «cell» model applied to ^3He. Temperley H. N. V.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 12, 1136—1144 (англ.)

Показано, что суммированием подобранных надлежащим образом функций Дебая и Шоттки можно получить выражение для термодинамич. потенциала Гиббса, удовлетворительно описывающее данные об энтропии, теплоемкости и давлении паров жидкого He^3; далее показывается, что такое выражение для термодинамич. потенциала может быть получено на основе «ячеечной» модели жидкости. Эта модель может быть развита с учетом требований симметрии путем использования «парного» приближения теории ферромагнетизма Гейтлера — Лондона—Гейзенберга; таким путем удается количественно объяснить данные по магнитной восприимчивости. Из рассмотрения модели следует, что основное состояние жидкого He^3 является антиферромагнитным и обладает нулевой энтропией; переход должен иметь место в области 0,1—0,2° К. Проведено сравнение с моделью, рассмотренной ранее (РЖХим, 1956, 15490, 31863), хотя в последнюю и могут быть внесены различные усовершенствования, она, повидимому, уступает модели, предлагаемой в настоящей работе. А. А.

74299. **Вывод уравнения Вильямса, Ландела и Ферри для подвижности молекул в расплавленных стеклах. Бьюк** (Derivation of the WLF equation for the mobility of molecules in molten glasses. Bueche F.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 418—419 (англ.)

Предложенная ранее полуэмпирич. зависимость (РЖХим, 1956, 32678) отношения времени релаксации при т-ре T ко времени релаксации при т-ре T_g от т-ры выводится теоретич. на основе развитых автором ранее представлений о том, что вблизи т-ры T_g молекулы или полимерные частицы могут двигаться в стекле только приводя в движение соседние с ними частицы (РЖХим, 1954, 49594). Показано, таким образом, что постоянные в полуэмпирич. ур-нии имеют определенный физ. смысл. Ю. Ш.

74300. **Диэлектрические свойства жидких бутиловых спиртов. Данхаусер, Кол** (Dielectric properties of liquid butyl alcohols. Dannhauser Walter, Cole Robert H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1762—1766 (англ.)

Произведенные ранее (РЖХим, 1956, 42540) измерения выполнены для всех изомеров бутилового спирта (кроме третичного) в интервале т-р от точки кипения до —140°. Приводится таблица значений статической диэлектрич. постоянной при разных т-рах; результаты обсуждаются с точки зрения модели цепочек конечной протяженности с водородной связью. Измерения в переменных полях проводились ниже 0° для диапазона частот 20 *гц* — 2 *Мгц*; найдена дисперсия. Для времени релаксации предложено выражение вида $\ln\tau = A + B/(T - T_\infty)$, где $T_\infty \approx 70°$. В. У.

74301. **Диэлектрические свойства касторового масла при высоком давлении. Верещагин Л. Ф., Кузнецов Л. Ф., Алаева Т. И.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 4, 661—666

На аппаратуре, состоявшей из гидравлич. компрессора сверхвысокого давления, ресивера, служившего для плавного измерения давления в системе, пережимного устройства и сосуда высокого давления, внутри которого находился измерительный конденсатор, измерены диэлектрич. проницаемость ε и тангенс угла потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ касторового масла до давл. 9000 *атм*. В связи с изменением вязкости с давлением ε и $\mathrm{tg}\,\delta$ при изменении давления проходят через максимум. При 32° максимум ε найден при 2700 *кГ/см²*, а максимум $\mathrm{tg}\,\delta$ — при 2000—5000 *кГ/см²* в зависимости от т-ры и частоты, на которой проводились измерения. Е. Б.

74302. **Влияние растворенных веществ на свойства и структуру жидкого борного ангидрида. Кру, Штерн** (The effect of solutes on the properties and structure of liquid boric oxide. Kruh R., Stern K. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 278—281 (англ.)

Изучалось влияние добавок карбонатов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, а также NaCl, NaF, Na_3AlF_6 и $Na_2B_4O_7$ на вязкость борного ангидрида при 600—750°. Вязкость определялась ротационным методом. Энергия активации для чистого B_2O_3 в указанных пределах т-р составляет 34 *ккал/моль*. С увеличением содержания щел. металлов вязкость расплавов падает, однако в отношении силы указанного влияния в ряду окислов щел. металлов определенной закономерности не обнаружено. Аналогично действие анионов, которые по силе влияния располагаются в ряд $F > O > Cl$. С увеличением содержания NaF вязкость сначала падает, а затем увеличивается. Определялась плотность B_2O_3 с добавками NaF методом погружения золотого шарика при 600—800°. С увеличением содержания NaF плотность резко увеличивается. Определение диэлектрич. постоянной производилось при 25—570° и частотах 10^3—10^6 *гц*. Диэлектрич. постоянная резко возрастает в интервале 400—500°. Полученные дан-

ные рассматриваются с точки зрения теории непрерывной сетки. Ю. Ш.

74303. Двойное лучепреломление жидкости в динамическом поле сдвиговых волн. Пеньков С. Н., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 1, 77—84

Предложен метод колич. исследования сдвиговых волн в жидкостях на звуковых частотах, основанный на измерении двойного лучепреломления, возникающего в жидкости в сдвиговом поле. Применение его к изучению касторового масла на частотах 208, 770, 1500 и 5500 *гц* привело к результатам, согласующимся с теорией Стокса и количественно совпадающими с данными, полученными при измерении двойного лучепреломления в потоке той же жидкости. Е. Б.

74304. Исправления в статье: «Точный метод расчета сосуществующих плотностей по уравнениям типа Ван-дер-Ваальса». Бенсон, Копленд (An exact method for the calculation of coexistent densities from Van der Waals'type equations: a correction. Benson Sidney W., Copeland Charles S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 905 (англ.)

К РЖХим, 1956, 6284. А. А.

74305. Коэффициент преломления воздуха в инфракрасной области спектра. Ранк, Ширер (Index of refraction of air in the infrared. Rank D. H., Shearer L. N.), J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, № 7, 575 (англ.)

Методом точных порядков измерен коэфф. преломления воздуха в ИК-области спектра (РЖХим, 1954, 12402, 14181). Получены следующие значения $(\mu-1)_s \cdot 10^{-6}$: 5462,3, 277,90; 5792,3, 277,22; 15 300, 273,67; 15 349, 273,81; 16 541, 273,43 A. Сопоставление этих данных с рассчитанными по ф-ле Эдлена показывает, что расчет дает заниженные значения. К аналогичному результату приводят и данные, полученные в микроволновой области спектра ($\lambda = 3$ *см*). Е. П.

74306. Самодиффузия в расплавленном нитрате натрия. Ван-Артсдален, Браун, Дворкин, Миллер (Self-diffusion in molten sodium nitrate. Van Artsdalen E. R., Brown Duane, Dworkin A. S., Miller F. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1772—1773 (англ.)

Известным методом (Anderson J. S., Saddington K., J. Chem. Soc., 1949, 381) измерены коэфф. самодиффузии ионов натрия D_1 и нитрата D_2 в $NaNO_3$. Результаты описываются соответственно ур-ниями $D_1 = 12{,}88 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-4970/RT)$ и $D_2 = 8{,}97 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-5083/RT)$ *см²/сек*. Неточность в определении $\Delta H \sim 80$ *кал*. Е. Б.

74307. Самодиффузия в жидком индии и олове. Карери, Паолетти (Self-diffusion in liquid inidium and tin. Careri G., Paoletti A.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 3, 574—591 (англ.; рез. итал.)

Коэффициенты самодиффузии D жидких In и Sn измерены на описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1956, 57613). Получены величины D 10^5 *см²/сек* (в скобках указаны соответствующие интервалы т-р в °K) для In $4{,}84 \pm 0{,}27$; $9{,}32 \pm 0{,}20$ ($254{,}9 \pm 492$) и для Sn $6{,}80 \pm \pm 0{,}20$; $6{,}55 \pm 0{,}24$ ($400{,}0 \pm 392{,}3$). Результаты с малыми систематич. отклонениями описываются ф-лой Аррениуса $D = D_0 \exp(-H_0/RT)$ с постоянными для In $D_0 = 4{,}25 \cdot 10^{-4}$ *см²/сек*, $H_0 = 2200$ *кал/моль* и для Sn $13{,}90 \cdot 10^{-4}$ и 4000 соответственно. Обсуждена квазикристаллич. модель; получено выражение коэфф. самодиффузии на основе этой модели. Отклонения от ур-ния Аррениуса объяснены обменным взаимодействием ближайших соседей. В. Ц.

74308. Разрушение стекла сферическими инденторами. Тиллет (Fracture of glass by spherical indenters. Tillett J. P. A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 1, 47—54 (англ.)

Изучено образование круговых трещин на поверхности силикатных стекол при действии на них шаровых инденторов различных радиусов кривизны (r) при постоянной нагрузке на индентор и при ударе свободно падающего шарика. В статич. опытах r индентора менялся от 3,17 до 127 *мм*, а в динамических — от 1,2 до 19,1 *мм*. Сила, вызывающая круговую трещину на стекле, пропорциональна r, когда $r < 3{,}5$ *мм*, и пропорциональна r^2, если $r > 3{,}5$. Твердость по Ауербаху при статич. нагрузке на шарик равна 15 500 $кГ/см^{-5/3}$, а при ударном действии шарика — 19 900 $кГ/см^{-5/3}$. П. Б.

74309. О структуре натриевоборосиликатных стекол в связи с явлением опалесценции. Сообщение 4. Зависимость строения натриевоборосиликатных стекол от продолжительности прогревания при постоянной температуре. Порай-Кошиц Е. А., Левин Д. И., Андреев Н. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 287—293

Исследовалось натриевоборосиликатное стекло (**I**) состава 70 мол.% SiO_2, 23 мол. % B_2O_3 и 7 мол.% Na_2O. Установлено, что инстенсивность светорассеяния **I** возрастает с увеличением продолжительности их прогревания при постоянной т-ре в зоне опалесценции. С прогреванием исходных стекол при постоянной т-ре в зоне опалесценции растут размеры пор пористых стекол, полученных путем выщелачивания исходных. Увеличение интенсивности светорассеяния с продолжительностью прогревания при постоянной т-ре в зоне опалесценции объясняется ростом областей хим. неоднородности, существующих в **I**, что подтверждает их субмикронеоднородное строение. Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 38929. Е. Б.

74310. Процессы релаксации в стеклах. Керби (Relaxation processes in glass. Kirby P. L.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 131—142 (англ.)

С целью изучения структуры стекол исследовались некоторые кривые распределения времен механич. релаксации стекла пирекс в случае замедленной упругой деформации (при 250—450°) и вязкого течения (до 550°, частоты 1—10 *гц* и 37 *кгц*), а также дифференциальная релаксация щел. ионов. В области среднего периода релаксации распределение изменяется с т-рой не очень сильно и, следовательно, энергии активации, определяющие вязко-упругие эффекты, изменяются в узких пределах. В этом отношении стеклообразующие и модифицирующие ионы, повидимому, мало различаются. Отличие между ними состоит, вероятно, в том, что форма потенциальных барьеров в случае первых варьирует в значительно меньшей степени, чем в случае вторых. Энергия активации щел. ионов в закаленном стекле составляет ~0,75 от таковой в отожженном, что указывает на менее плотную упаковку в первом случае. Ю. Ш.

74311 Д. Решение некоторых частных задач гидродинамики вязко-пластичных и вязких жидкостей. Мирзоян А. А.— Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Азерб. ун-т, Баку, 1956

74312 Д. Структурные изменения показателя преломления стекол при температурах ниже 300° С. Тудоровская Н. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Гос оптич. ин-т, 1956

См. также: Термодинамика 74327, 74333, 74334, 74341 74342. Межмол. взаимодействие 74132—74136, 74149, 74150, 74156, 74157. Др. вопр. 74108

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

74313. Химия процесса экстракции продуктов деления. Брюс Ф. Р. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955). М., Госхимиздат, 1956, 321—352

Рассмотрено поведение основных продуктов деления

(ПД) при экстракционной очистке U и Pu. ПД — элементы первой и второй групп периодич. системы Менделеева слабо экстрагируются; из других элементов важное значение для очистки имеют Ce^{141} и Ce^{144}, Zr^{95}, Nb^{95}, J^{131}, Ru^{103}, Ru^{106}. Остальные ПД легко отделяются. Экстракция (Э) метилизобутилкетоном (МИБК). Нитраты Al, Ca, Mg и Na оказывают высаливающее действие примерно в одинаковой степени; применение NH_4NO_3, дает лучшую очистку от ПД. Коэфф. распределения (КР) γ-излучателей возрастают по экспоненциальному закону с конц-ией $Al(NO_3)_3$. Увеличение конц-ии HNO_3 от ее «недостатка» в 0,1 *M* до избытка в 0,1 *M* вызывает возрастание КР γ-излучателей в 40 раз. Повышение т-ры уменьшает КР γ-активности. Присутствие некоторых органич. оснований (гидразин, три-*н*-бутиламин и др.) влияет на КР U и ПД (главным образом повышает). Основную долю γ-активности экстракта составляют Zr и Nb, а основную долю β-активности — Ru. С уменьшением кислотности и конц-ии $Al(NO_3)_3$ КР Zr и Nb падают. Для улучшения очистки необходимо поддерживать определенные конц-ии $Al(NO_3)_3$ и к-ты. J взаимодействует с МИБК, образуя молекулярные соединения, не извлекающиеся из р-рителя ни водой, ни к-той, ни щелочью. Труднее всего осуществляется очистка от Ru, который может присутствовать в разных формах, отличающихся различными КР. Присутствие восстановителей снижает КР Ru. Опыты по диализу р-ров облученного U показали, что коллоидные формы Ru не играют заметной роли; важное значение имеет прочный экстрагидрируемый комплекс $Ru(NO)(NO_3)_3$. По Эллиоту и Майлзу Ru существует в четырех формах (*A*, *B*, *C* и *D*) с КР, соответственно 7,4; 0,05, 0,001; 15; в форме *C* Ru трехвалентен, а в форме *D* — четырехвалентен. Для уменьшения Э Ru предложено обрабатывать исходный р-р при кислотности 0,3—0,4 н. вначале ацетоном, затем $Na_2Cr_2O_7$. Другой метод — добавление дифенилтиомочевины, связывающей Ru в прочный экстрагируемый комплекс, остающийся в органич. фазе при реэкстракции. Менее эффективны добавки тиомочевины и этилентиомочевины для удержания Ru в водной фазе. Важнейший способ уменьшения Э Ru — поддержание определенных конц-ий $Al(NO_3)_3$ и к-ты. Возрастание последних сильно увеличивает КР Ru. Ce(3+) практически не экстрагируется МИБК. Увеличение конц-ий HNO_3 и $Al(NO_3)_3$ увеличивает КР Ce. Добавка стабильного Ce заметно снижает КР, чего не наблюдается для других ПД. При увеличении конц-ии $Na_2Cr_2O_7$ КР Ce вначале возрастает, проходит через максимум и вновь падает. Показано, что влияние $Na_2Cr_2O_7$ нельзя свести к простому окислению. Э трибутилфосфатом (ТБФ). КР при Э ТБФ зависят от конц-ии свободного ТБФ в органич. фазе. Примеси к ТБФ (бутанол, моно- и дибутилфосфаты) увеличивают Э ряда ПД. При увеличении степени насыщения ТБФ ураном (торием) конц-ия свободного ТБФ уменьшается и Э ПД падает; при возрастании степени насыщения ураном с 37 до 86,8% КР общей β-активности снижается в 16 раз, Zr в 3,6 раза, Ru в 56 раз и редких земель в 46 раз. КР ПД возрастают также с ростом конц-ии ТБФ в органич. фазе Поэтому выгодно работать с миним. конц-иями ТБФ. Увеличение конц-ии HNO_3 с 1 до 5 *M* увеличивает КР общей β- и γ-активности соответственно в 5 и 21 раз. Присутствие посторонних нитратов также увеличивает Э ПД. Повышение т-ры увеличивает КР ПД, кроме редких земель (в присутствии U). Однако при противоточной Э коэфф. очистки (КО) U от большинства ПД (кроме Zr) с повышением т-ры повышается. Ru при Э ТБФ является наиболее трудно отделяемым ПД от Th и третьим по трудности — от U. При очистке Th КО от Ru увеличивается, если исходный р-р предварительно упаривается до 4 *M* по $Th(NO_3)_4$; при этом в аппарате из нержавеющей стали получаются лучшие результаты, чем в стеклянном сосуде; КО увеличивается также в присутствии ионов Fe^{2+}. Некоторое увеличение КО наблюдается при обработке исходного р-ра $NaNO_2$, мочевиной или H_2O_2. Степень очистки от J зависит от содержания в экстрагенте ненасыщ. соединений. КО по J можно увеличить предварительной обработкой р-рителя. КО от Zr повышается при введении в водную фазу комплексообразователей: при введении 0,1 *M* фосфата Э Zr снижается в ~100 раз, при введении 0,1 *M* фторосиликата в ~10 раз, 0,1 *M* сульфата в ~6 раз. Однако суммарные КО в цикле с тремя промывками при этом повышаются незначительно. Наилучшие результаты получены с оксалат-ионом: при конц-ии последнего 0,01 *M* Э Zr снизилась в ~60 раз. Э другими р-рителями. Пентаэфир (дибутиловый эфир тетраэтиленгликоля) и его смеси с бутанолом давали плохую очистку от Ru. Диизопропиловый эфир при отделении U^{233} от тория и ПД показал результаты, сравнимые с результатами, полученными с ТБФ и МИБК. Его недостатки — низкая т-ра вспышки и нестойкость к действию HNO_3. Дибутилцеллосольв (дибутиловый эфир этиленгликоля) характеризуется более низкими КР U и ПД, чем МИБК. КР ПД возрастают с ростом конц-ии $Al(NO_3)_3$ до 1 *M*, а затем не меняются. Этот р-ритель может иметь ценность для Э из р-ров с высокой конц-ией соли. Третичные спирты (*трет*-амиловый спирт, 2-метил-пентанол, 2-метил-2-гексанол и 2-метил-2-гептанол) дали худшие результаты, чем МИБК. В. Л.

74314. Радиохимические методы разделения актинидных элементов. Хайд Эрл К. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955), М., Госхимиздат, 1956, 393—451

Обзор радиохимич. методов разделения и очистки актинидов. Актиний. Помимо методов осаждения и ионного обмена для выделения Ac можно применить экстракцию (Э) р-ром теноилтрифторацетона (ТТА) в бензоле и Э трибутилфосфатом (ТБФ) из азотнокислых р-ров, насыщ. $Al(NO_3)_3$. Для индикации Ac рекомендуется применять изотопы Ac^{228} ($MsTh_2$) и Ac^{225}. Торий. Th можно выделить Э р-ром ТТА в бензоле. Бóльшую растворимость имеет комплекс Th с 1-(3,4-дихлорфенил)-4,4,5,5,-6,6,6-гептафторгександионом-1,3. Рассмотрена Э Th другими р-рителями: хорошо экстрагируют метилизобутилкетон (МИБК), пентаэфир (ПЭ) (дибутокситетраэтиленгликоль), окись мезитила и в особенности ТБФ. Сильно экстрагируют Th моно- и диалкилфосфаты, но в этом случае наблюдаются затруднения при реэкстракции. Очистка Th от большинства примесей достигается адсорбцией на катионите промывкой 6 *M* HCl или 6 *M* HNO_3 и элюированием комплексообразователями. Протактиний. Pa хорошо экстрагируется рядом органич. р-рителей. Лучшие результаты получены с диизопропилкетоном, диизопропилкарбинолом и особенно с диизобутилкарбинолом при Э из солянокислых р-ров. Хорошая очистка Pa достигается Э ТФБ и реэкстракцией смесью HCl и HF, а также Э ТТА с промывкой минер. к-той. Смесь Th, U и Pa разделяется ионным обменом на анионите. Th и Pa разделяются ионным обменом на катионите. Pa выделяют из облученной окиси Th возгонкой в виде $PaCl_5$, образующегося под действием CCl_4, PCl_5 или $AlCl_3$ при высокой т-ре. Уран. Для выделения U применяется Э диэтил. эфиром, ПЭ, ТБФ, дибутилцеллосольвом, дибутилкарбитолом, МИБК и диалкилфосфатами. Приведены данные по влиянию высаливателей и комплексообразователей на Э U диэтиловым эфиром. Описаны основные особенности Э U ТБФ из азотнокислых р-ров, солянокислых р-ров и Э U диалкилфосфатами Р-ры последних в инертных р-рителях извлекают U с очень высокими коэфф. распределения. U может быть также выделен Э ТТА и ионным обменом. Нептуний и плутоний. Описаны лантан-фторидный и циркониево-фосфатный окислительно-восстановительный циклы выделения Np и Pu методом соосаждения. Для Э Np и Pu применяются в основном те же р-рители, что и для Э U, Th и Pa. При этом Pu(3+)

практически не экстрагируется, Pu(4+) не экстрагируется диэтиловым эфиром и хорошо экстрагируется МИБК и ТБФ. Последний применяется разбавленным инертными р-рителями. Pu(4+) экстрагируется также ТТА в бензоле и купферроном в хлороформе. Поведение Np(4+) близко к поведению Pu(4+). U, Np, Pu и Pa можно разделить ионным обменом на анионитах и катионитах при соответствующем выборе элюентов и степеней окисления элементов. Трансплутониевые элементы. Обзор методов выделения и разделения элементов 95—101 с помощью ионного обмена на катионитах и анионитах, Э комплексов актинидов с ТТА и Э ТБФ. Библ. 97 назв. В. Л.

74315. Изотопный эффект при пропускании постоянного тока через жидкие и твердые металлы. Хефнер, Шёборг, Линде (The isotope effect of a direct electric current through liquid and solid metals. Haeffner E., Sjöborg, Th., Lindhe S.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 1, 71—75 (англ.)

В предварительном опыте исследовался изотопный эффект при пропускании постоянного тока через жидкую Hg (РЖХим, 1954, 33864). Вертикальный капилляр (длина 170 *мм*, внутренний диам. 1 *мм*) заполнялся стеклянными шариками диам. 0,09—0,12 *мм*. Опыт проводился в течение 42 дней при 47,0±0,5°, силе тока 4,3 *а*, напряжении между W-электродами 5,8 *в*, после чего капилляр разрезался на части длиной ~10 *мм* и масс-спектрометрически измерялось отношение Hg^{198}: Hg^{204}, которое оказалось максимальным на расстоянии 20 *мм* от анодного отделения и соответствовало фактору разделения 1,093. В опыте по разделению изотопов в твердой фазе использовалась U-проволока (I) длиной 347 *мм*, диам. 1±0,1 *мм*, помещенная в сосуд из стекла пирекс, заполненный Ar. В течение 171 дня через I пропускали постоянный ток (16,8 *а*) при напряжении 5,6 *в* и т-ре 750—800°. После охлаждения I разрезалась на 35 частей, U из каждой части переводился в $(NH_4)_2U_2O_7$ и с помощью α-сцинтилляционного счетчика определялась уд. активность образцов. Найден фактор разделения 1,07 для отношения U^{234} : U^{238}. Небольшое обогащение U^{234} у отрицательного конца I объясняется миграцией U в газовой фазе от положительного конца I к отрицательному. В. Л.

74316. Температурная зависимость изотопного эффекта при пропускании тока через расплавленный металлический индий. Лоддинг, Лунден, Убиш (Die Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffektes bei Stromdurchang in geschmolzenem Indiummetall. Lodding Alex, Lundén Arnold, Ubisch Hansvon), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 2, 139—142 (нем.)

Исследовалась зависимость разделения изотопов In^{115} и In^{113} путем электромиграции в расплавленном металле от т-ры в описанном ранее приборе (РЖХим, 1956, 57455). Проведено 4 опыта: в течение 31 дня при 210±5°; 33 дня при 530±10°; 15 дней при 820±20°; 32 дня при 123±5°; плотность тока составляла 3270; 3640; 2110; 3600 $а \cdot см^{-2}$ соответственно. В результате электролиза отношение In^{115}: In^{113} в 4 опытах соответственно изменилось от 22,15±0,1 до 22,5±0,1 у катода и 21,6±0,1 у анода; от 22,15±0,1 до 23,9±0,1 у катода и 20,2±0,1 у анода; от 22,00±0,04 до 23,19±0,06 у катода и 21,36±0,03 у анода, в последнем опыте отношение In^{115} : In^{113} не изменилось, так как при 123° In находится в твердом состоянии. Среднее значение массового эффекта при соответствующих т-рах составило $\mu = 1 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$; $\leqslant 5 \cdot 10^{-7}$ (см. пред. реф.). По мнению авторов, постоянство отношения $D : \mu = 2,4$; 2,6; 1,7 (D — коэфф. самодиффузии In при соответствующей т-ре) свидетельствует о связи между механизмами самодиффузии и электромиграции ионов в расплаве. В. Л.

74317. Радиоактивные антрацен-C^{14} и акридин-C^{14}, полученные при нейтронном облучении акридина. Вулф, Андерсон (Radioactive anthracene-C^{14} and acridine-C^{14} from the neutron irradiation of acridine. Wolf Alfred P., Anderson R. Christian), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1608—1612 (англ.)

В ядерном реакторе облучались образцы акридина (I) в запаянных кварцевых ампулах в атмосфере He (<10^{-5} *мм* рт. ст.) при 30—100° в течение 1—2 недель ($5 \cdot 10^{12}$ нейтронов на 1 *см²/сек*). 3,5% активности, полученной по р-ции N^{14} $(n, p)C^{14}$, обнаружено в виде I, 0,2% — в виде антрацена (II), выделенного на неактивном носителе, и 3% — в виде газообразных продуктов р-ции. Основная часть C^{14} вошла в состав полимеризованных продуктов р-ции. Для очистки выделенного меченого II использовались хроматографич. разделение, перекристаллизация из спирто-бензольной смеси и возгонка. Для полной очистки меченого I физ. методы очистки были дополнены хим. циклом очистки: I —тиоакридон—акридон — акридан—I. Из соотношения активностей I и II можно сделать вывод о статистич. характере замещения атомов ядра I атомами C^{14}. Эти результаты не соответствуют литературным данным (Giacomello G. и др., Ricerca scient., 1951, **21**, 1211, 1598). Предлагается метод введения C^{14} в сложные органич. продукты путем нейтронного облучения их смеси с азотсодержащими в-вами. Б. К.

74318. Получение и выделение радиоактивных изотопов без носителей. Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Ютландов И. А. (Obţinerea şi işolarea izotopilor radioactivi fără antrenor. Murin A. N., Nefedov V. D., Iutlandov I. A.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, **10**, № 2, 5—54 (рум.)

См. РЖХим, 1956, 3351.

74319. Приготовление радиоактивных источников испарением при высокой температуре. Мерини (Préparation de sources radioactives par vaporisation à haute température. Merinis J.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, 308—309 (франц.)

Радиоэлемент помещается в Mo-тигель (толщина стенок 0,05 *мм*, высота 10 *мм*), находящийся в вакууме (10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст.). Вокруг тигля расположен спиралевидный оксидный катод, подогреваемый током. Между катодом и тиглем накладывается напряжение 1000—2000 *в*. Поток испускаемых катодом электронов нагревает тигель до ~2000° за доли секунды. Над тиглем располагается мишень из пластмассы (на которой осаждается радиоэлемент) толщиной ~50 *μ г/см²*, металлизированная напылением в вакууме Al, Cu, Ag и т. д. Пленки-мишени получают выливанием р-ра пластмассы в р-рителе (LC 600) на поверхность воды. Метод был применен для приготовления источников P^{32} в виде фосфата железа. Выход нанесенного материала ~20% (РЖХим, 1955, 23225). В. Л.

74320. Измерение активности естественного радиоактивного углерода с помощью жидкостных сцинтилляционных счетчиков. Хейес Ф. Н., Андерсон Э. К., Арнольд Джемс Р. В сб.: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти, медицине и с. х. М., АН СССР, 1956, 709—722

74321. Усовершенствованный метод определения трития в виде метана в пропорциональном счетчике. Робинсон (Improved methane proportional counting method for tritium assay. Robinson Charles V.), Nucleonics, 1955, **13**, № 11, 90—91 (англ.)

Описанный автором метод (Rev. Sci. Instr., 1951, **22**, 353) был значительно усовершенствован. Вся аппаратура металлическая. Исследуемая проба воды, меченной H^3 (0,2 *мл*), обрабатывается 8 *мл* 1 н. р-ра CH_3MgJ в дибутиловом эфире. Затем реакционный сосуд и ловушка охлаждаются N_2 (для очистки CH_4) и выделившийся CH_4 вводится в счетчик до установленного станд. давл. Эффективность измерения активности ~11%. Точность определения ±0,7%. Миним. активность, которую можно обнаружить, $6 \cdot 10^{-10}$ *кюри/мл*. В. Л.

74322. Масс-спектрометрия актинидных элементов. Холл, Уолтер (The mass spectrometry of the actinide elements. Hall G. R., Walter A. J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 246—252 (англ.)

Рассмотрены преимущества термоионизационного источника в виде нити при масс-спектрометрии актинидных элементов. По мнению авторов, наилучшим является источник с несколькими нитями, в котором в-во испаряется с одной нити, находящейся при относительно низкой т-ре, на вторую нить, нагретую до весьма высокой т-ры; на второй нити происходит ионизация. С помощью такого источника с W-нитями исследовано изменение относительных интенсивностей ионных пучков M^+, и MO^+ для Th, Pa, U, Np, Pu и Am при изменении т-р обеих нитей. Определены отношения $M^+ : MO^+$. $M^+ : U^+$ и $MO^+ : UO^+$. Результаты истолкованы на основе ур-ния Саха. В. Л.

74323. Цветная авторадиография. Баккалу, Кон (Color autoradiography. Buckaloo G. W., Cohn David V.), Science, 1956, **123**, № 3191, 333 (англ.)

Предложен метод цветной авторадиографии, основанный на действии радиоактивного излучения на цветную пленку, которая после проявления приобретает цветной тон, характерный для данного излучения. Исследовано действие P^{32}, J^{131}, Ca^{45}, S^{32} и C^{14} на многослойную цветную пленку «Ektachrome». Цветной тон зависел только от энергетич. спектра излучения и не зависел от его интенсивности. Метод позволяет идентифицировать изотопы при условии, если их энергетич. спектры достаточно отличаются друг от друга. По мнению авторов, дальнейшее развитие метода позволит определять соотношение двух или нескольких изотопов в смеси, а также повышать разрешающую способность авторадиографии. А. Г.

74324. Конференция в Горьковском государственном университете по применению меченых атомов в химии. Коренман И. М., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 367—368

74325. Пример применения радиоизотопов в физической химии. Кукелбергс (Exemple d'application des radioisotopes á la physico-chimie. Coekelbergs R.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 10, 1057—1066 (франц.; рез. фламанд., нем., англ.)

Описаны опыты по адсорбции атомарного Br и по обмену адсорбированных галогенов с $CH_3Br(Cl)$. Меченый CH_3Br получался облучением C_6H_5Br нейтронами с последующей экстракцией радиоброма водн. р-ром NaBr; затем приготовлялся и очищался меченый CH_3Br. Исследована адсорбция атомов изомера Br^{80} (18 мин.) из газообразного CH_3Br, меченого Br^{80} (4,5 часа), на стенках сосуда посредством измерения активности газа. По кинетике распада вычислялось кол-во Br^{80} (18 мин.) — дочернего продукта изомерного превращения Br^{80} (4,5 часа). Установлено, что атомы Br практически необратимо адсорбируются на стекле при давлении $CH_3Br < 20$ *см* рт. ст. На Al и Au доля адсорбированных атомов быстро уменьшается с давлением (на Au быстрее, чем на Al). Автор объясняет это изотопным обменом адсорбированных атомов Br с CH_3Br в газовой фазе. В. Л.

74326. К. Справочник по микрохимическим методам. Том 2. Применение радиоактивности в микрохимии. Радиохимические методы в микрохимии. Брода, Шёнфельд. Измерение радиоактивных излучений в микрохимии. Бернерт, Карлик, Литнер. Фотографические методы в радиохимии. Лауда (Handbuch der mikrochemischen Methoden. Bd. 2. Verwendung d. Radioaktivität in d. Mikrochemie: Radiochemische Methoden d. Mikrochemie. Broda E., Schönfeld T. Messung radioaktiver Strahlen in d. Mikrochemie. Bernert T., Karlik B., Lintner K.— Photographische Methoden in der Radiochemie. Lauda H. Wien, Springer Verl., 1955, 423 S., 486.— Sch.) (нем.)

См. также: Получение 74084. Радиоактивн. св-ва 74079—74082, 74095. Введение в молекулу 75000—75013, 75020. Изотопные эффекты 74144. Изотопный обмен 74392, 74407, 74416, 74417, 74454, 74766. Измерение активности 75411. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 74306, 74307, 74774, 74785, 74787, 74789, 74904, 76281; в физ. процессах 74216, 74217, 74219; в биохимии 21698—21701 Бх 21794Бх, 21800 Бх, 21817Бх, 21928Бх, 21930Бх, 21935Бх, 21939Бх, 21959Бх, 21969Бх; 21972Бх, 21978Бх, 21985Бх, 22003Бх, 22007Бх, 22015Бх, 22017Бх, 22018Бх, 22040Бх, 22183Бх, 22194Бх, 22233Бх, 22270Бх, 22304Бх, 22321Бх, 22322Бх, 22326Бх, 22335Бх, 22339Бх, 22344Бх, 22361—22363Бх, 22370Бх, 22509Бх, 22536Бх, 22581Бх, 22622Бх, 22661Бх, 22693Бх, 22694Бх; в пром-сти 75497; в аналит. химии 75202, 75293, 75311, 75350, 75405. Изотопы в геохимии 74683, 74685, 74723, 74727, Применение в орган. химии 74792—74794. Др. вопр. 74333, 74350, 74401, 74466, 74467, 74508, 75449—75451, 75453

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

74327. Вариационные принципы термодинамики необратимых процессов и их приложения к механике вязкоупругих сред. Био т (Variational principles in irreversible thermodynamics with application to viscoelasticity. Biot M. A.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 6, 1463—1469 (англ.)

Рассматривается система I, находящаяся в термодинамич. контакте с системой II, так что между обеими системами происходит, в частности, теплообмен, и их полная энтропия и энтропия каждой из них меняется. Обе системы адиабатически изолированы и погружены в термостат с постоянной т-рой. Тепло h, передаваемое системой II системе I, связано с внутренней энергией U и с совокупностью термодинамич. переменных q_i соотношением $dh = dU_{\rm I} - \sum_i Q_i\, dq_i$. Здесь и в дальнейшем буквенными индексами нумеруются термодинамич. степени свободы, а римскими цифрами — системы. Сопряженные переменным q_i величины Q_i названы обобщенными внешними силами; они, в частности, могут быть пропорциональны хим. сродству. Введены положительно определенные квадратичные формы $V = (1/2) \sum_{ij} a_{ij} q_i q_j = U_{\rm I} - TS_{\rm II}$ и $D = (1/2) \sum_{ij} b_{ij}\, \dot{q}_i\, \dot{q}_j = (1/2)\, T \sum_i \dot{q}_i \partial S/\partial q_i$ (S — энтропия, $S = S_{\rm I} + S_{\rm II}$). С помощью теории Онзагера основные соотношения термодинамики необратимых процессов сформулированы в виде $Q_i = \partial V / \partial q_i + \partial D / \partial \dot{q}_i = \sum_j a_{ij} q_j + \sum_j b_{ij}\, \dot{q}_j$. Из этих ур-ний видно, что V играет роль потенциальной энергии, а D — диссипативной функции. Решение этих ур-ний найдено методами операционного исчисления для системы, на которую внезапно подействовали постоянные силы Q_i, причем использована другая работа автора (РЖХим, 1956, 49754). Величины q_i оказываются пропорциональными времени. Обсуждается принцип минимума скорости изменения энтропии. «Силы неравновесности» X_i определены равенством $X_i = Q_i - \partial V / \partial q_i$. На основе вариационного принципа доказана теорема: для систем в неравновесном состоянии мгновенное направление скорости в пространстве q_i таково, что скорость возникновения энтропии минимальна для всех возможных векторов скоростей, удовлетворяющих условию $\sum_i X_i\, \dot{q}_i = \text{const}$. Доказано, также, что скорость возникновения энтропии есть монотонно убывающая функция времени, стремящаяся к постоян-

ной, и что все производные энтропии по времени более высокого порядка суть также монотонные функции, стремящиеся к нулю. На основе исследований, проведенных ранее (см. ссылку выше), рассмотрены системы со скрытыми степенями свободы в приложении к механике вязко-упругих сред. Сформулированы дифференциальный и интегральный вариационные принципы. Для двумерного случая получено интегро-дифференциальное ур-ние, определяющее связь между деформациями и характеризующими среду тензорами. А. А.

74328. Термодинамический вывод деформаций вязкоупругих пластин. Биот (Deformation of viscoelastic plates derived from thermodynamic. Biot M. A.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1869—1870 (англ.)

Указывается, что плоская задача, рассмотренная автором ранее (см. пред. реф.), является частным случаем более общей трехмерной задачи, где смещения представляются рядом Тейлора по степеням толщины пластины. Применение вариационного метода приводит к общей теории вязкоупругих пластин, приложимой к пластинам постоянной и переменной толщины. Указаны границы применимости ранее решенной задачи. Получено приближение второго порядка по толщине пластины, совпадающее по форме с ур-нием, полученным автором ранее. Ю. Х.

74329. Неравновесная термодинамика термической транспирации химически реагирующих веществ. Растоги, Сривастава (Non-equilibrium thermodynamics of thermal transpiration of chemically reacting species. Rastogi R. P., Srivastava R. C.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 3, 343—347 (англ.)

Рассматривается термич. диссоциация (р-ция типа $X_n \rightleftarrows nX$) газа, помещенного в 2 сосуда, соединенных малым отверстием и поддерживаемых при различных т-рах. Получено на основе известных работ (РЖХим, 1955, 48442; 1956, 25064) выражение для возникновения энтропии, в котором феноменологич. коэфф. Онзагера выражены через измеримые величины. По найденным ф-лам произведены расчеты для $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$. Показано, что при разностях температур $\sim 10°$ отклонения конц-ий от равновесных значительны. З. Г.

74330. Термодиффузия в жидкой фазе. Барановский, Демихович (Termodyfuzja w fazie ciekłej. Baranowski Bogdan, Demichowicz Jadwiga), Wiadom. chem. 1955, **9**, № 7-8, 379—403 (польск.)

Обзор. Библ. 129 назв. Г. Л.

74331. О необратимости в механических системах (продолжение). Такэда (力學系の非可逆性について(つずき). 竹田愛郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 90, 8—11 (япон.)

Математическое обсуждение результатов предыдущей работы (РЖХим, 1956, 42568). Л. Л.

74332. Статистический аналог второго закона. Томсен (Statistical analog of the second law. Thomsen John S). Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1625 (англ.)

В предшествующих работах автор (РЖФиз, 1954, 6067) и Ландсберг (РЖХим, 1956, 9293) сформулировали различные предложения в качестве статистич. аналогов второго закона термодинамики. В добавление к выводам, изложенным в указанной работе автора, доказывается, что предложенный им аналог (S) более точно соответствует требованию второго закона о невозможности уменьшения энтропии изолированной макросистемы, нежели аналог (H), предложенный Ландсбергом, и что S как более общее понятие включает в себя и H, являясь более ограничивающим условием, чем H. Поэтому определенные статистич. предложения выводятся из второго закона, взятого в форме S, но не в форме H. О. К.

74333. Статистическая механика смесей изотопов. Честер (Statistical mechanics of mixtures of isotopes. Chester G. V.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 446—454 (англ.)

Выражение для избытка свободной энергии ΔF смеси изотопов разложено в ряд Тейлора по степеням относительной разности масс $\lambda_j = (m_0 - m_j) / m_j$, где m_j и m_0 — массы частиц j-го компонента (с мол. долей x_j) и некоторого эталонного изотопа. Такое разложение применимо, если принять, что частицы подчиняются класснч. статистике Больцмана; предполагается также «жесткость» частиц и независимость потенциала взаимодействия между частицами от масс изотопов. Показано, что при этих предположениях линейный член разложения тождественно исчезает, а квадратичный член имеет вид $\sum\sum x_i x_j (\lambda_i - \lambda_j)^2 Q$, где $Q = Q(T, V, m_0)$; это дает явное выражение для зависимости ΔF от x_i и λ_i. Отсюда выведено, что при достаточно низких т-рах смесь изотопов должна разделяться на чистые компоненты в виде отдельных фаз. Показано наличие приближенного закона соответственных состояний для различных смесей изотопов. Теория применена к твердым смесям и к жидкой смеси изотопов водорода. Особо рассмотрено применение теории к смеси He^3-He^4, где статистика Больцмана непригодна. Проведено сравнение с посвященной этому же вопросу теорией (РЖХим, 1955, 51431—51433). В. У.

74334. Энтропийные уравнения состояния и их применение к явлениям, сопровождающим ударную волну. Дьювалл, Зволинский (Entropic equations of state and their application to shock wave phenomena. Duvall George E., Zwolinski Bruno J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1182 (англ.)

Дано выражение для разницы между давлением, вычисленным по закону Гюгонио, и адиабатич. давлением в ур-нии состояния для твердых тел, предложенном ранее (Pack D. C. и др., Evans W. M., James H. J., Proc. Phys. Soc., 1948, **60**, 1), $\Delta P = (6 + \beta)\alpha\beta\overline{V}_0 (108\, C_V)^{-1} \times g(\overline{V}_0)(1 - \rho_0/\rho)^3$. Возрастание энтропии в металлах вследствие прохождения ударной волны дается выражением: $\Delta S = (6 + \beta)\alpha\beta\overline{V}_0 (108\, T_0)^{-1} (1 - \rho_0/\rho)^3$, где α и β — параметры в ур-нии Пака — Эванса — Джеймса, $\overline{V}_0 = 1/\rho_0$ — уд. объем при комнатной т-ре T_0 и нулевом давлении, C_V — уд. теплоемкость, $g(\overline{V}_0) = (\partial p / \partial T)_{\overline{V}_0}$, ρ — плотность за фронтом ударной волны. О. К.

74335. Спектр колебаний и теплоемкость кубических металлов. II. Применение к серебру. Бхатия, Хортон (Vibration spectra and specific heats of cubic metals. II. Application to silver. Bhatia A. B., Horton G. K.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1715—1721 (англ.)

На основе модели одновалентного кубического металла, описанной в сообщении I (РЖХим, 1956, 21907), проведено вычисление спектра частот нормальных колебаний атомов решетки Ag, обладающего гранецентрированной кубич. структурой, и C_v в зависимости от т-ры и констант упругости c_{11}, c_{44} и c_{12}. Вычисления производились для значений констант упругости при комнатной т-ре и т-ре абс. нуля. Результат сравнения C_v с эксперим. данными и с другими вычислениями (Leighton R. B., Revs Mod. Phys., 1948, **20**, 165) представлен графически в виде зависимости соответствующей эффективной т-ры Дебая θ от т-ры T. Найдено, что при $T > 7°$ K предлагаемая теория более удовлетворительно согласуется с опытом, чем теория Лейтона, и дает правильно величину и положение минимума кривой $\theta - T$ при $T < 40$. Выше 40° K теоретич. кривая имеет более крутой ход, чем экспериментальная (максим. отклонение $\sim 10\%$). В этой области лучшее согласие с экспериментом показывает кривая Лейтона. С другой стороны, теоретич. ($\theta - T$)-кривая, полученная для констант упругости при комнатной т-ре не согласуется с опытом при низких т-рах и хорошо согласуется с ним при высоких т-рах. В области $T < 7°$ K теоретич. и эксперим. ($\theta - T$)-

кривые даже качественно отличаются одна от другой. Показано, что различие между теорией и экспериментом ниже 7° К может быть частично устранено соответствующим выбором констант упругости в каждой температурной области, мало отличающихся от констант упругости, используемых в вычислении. Однако оказалось, что объяснение полного отличия теоретич. и экспериим. кривых при низких т-рах для Ag и аналогичного отличия, найденного в сообщении I для Na, заключается как в пренебрежении при вычислении изменением констант упругости с т-рой, так и в неадэкватности предположений, принятых при выводе секулярного ур-ния в сообщении I и приближенного метода вычисления спектра частот. К. Р.

74336. Измерение удельной теплоемкости решетки при низких температурах с применением теплого прерывателя. Уэбб, Уилкс (The measurement of lattice specific heats at low temperatures using a heat switch. Webb F. J., Wilks J.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1183, 549—559 (англ.)

Предложен механич. тепловой прерыватель, обеспечивающий точную регулировку подачи тепла и значительно повышающий точность измерения теплоемкости вплоть до т—р $\sim 1°$ К. Механич. контакт осуществляется медными клещами, сжимающими медную проволоку, на которой подвешен образец. Клещи контролируются медным цилиндром, который плавно двигается внутри трубки, ввинченной в криостат. Когда натяжение проволоки, на которой подвешен цилиндр, уменьшается, цилиндр опускается и клещи размыкаются. Тепловой прерыватель использован для измерения теплоемкости KCl, Sn и графита. Полученные данные показывают, что в случае KCl (куб. решетка) и Sn (структура типа алмаза) теплоемкость изменяется почти по закону T^3 при т-рах ниже $\sim \theta/60$, где θ— характеристич. т-ра Дебая. Зависимость теплоемкости графита от т-ры более сложна из-за анизотропии решетки. В. Т.

74337. Теплоемкость графита при очень низких температурах. Де-Сорбо (Specific heat of graphite at very low temperatures. DeSorbo Warren), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1970—1971 (англ.)

Поскольку прежние результаты измерений теплоемкости графита (РЖХим, 1954, 39254; 1955, 54607) расходятся в интервале 13—25° К, проведены новые более точные измерения в интервале 1,5—20° К, подтвердившие результаты первых авторов. Приводятся характеристики образца. Полученные данные удовлетворяют ур-ниям $C = aT^3 + \gamma T$ (1,5—3° К) и $C = bT^{2,4}$ (1,5—4,2° К); линейный член дает вклад «свободных электронов», но коэфф. γ здесь меньше, чем для металлов; для теплоемкости решетки получается $C_L = kT^n$, где $n \approx 3$ при $\sim 3°$ К и $n \approx 2$ при $\sim 20°$ К. Результаты измерений на другом образце (приводятся его характеристики) в интервале 1,5—4,2° К удовлетворяют ур-нию $C = aT^3 + \gamma T$ во всем интервале, но с другими, несколько большими a и γ; подчеркивается необходимость большой чистоты графита и отсутствия дефектов решетки для возможности сравнения результатов опыта с теоретич. предсказаниями. В. У.

74338 Температурная зависимость свободной энергии смешанных кристаллов. Ильшнер (Die Temperaturabhängigkeit der freien Energie von Mischkristallen. Ilschner Bernhard), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 10, 623—626 (нем.)

Рассмотрена зависимость свободной энергии двухкомпонентного однородного смешанного кристалла от т-ры. Для случая подчинения теплоемкости системы правилу Коппа-Неймана показано, что 1) теплота смешения не зависит от т-ры; 2) энтропия смешения такого кристалла отличается от идеальной энтропии смешения только одним выражением, зависящим от состава; 3) если в выражении для свободной энергии кристалла член, выражающий взаимодействие, представить в виде полинома от x (x-молярная доля компоненты), то коэфф. этого полинома будут линейно зависеть от т-ры. С. Б.

74339. Общая диаграмма энтальпия — температура — энтропия для идеальных газов и газовых смесей до 5000° К. Ноггерат (General enthalpy-temperature-entropy diagram for ideal gases and gas mixtures up to 5000 K. Noeggerath W.), Jet Propuls, 1955, **25**, № 9, 454—462, 470 (англ.)

Составлены диаграммы энтальпии и энтропии двух- и трехатомных газов и их смесей в интервалах 200—1700 и 298, 16—5000° К. Для теплоемкости газов принято ур-ние: $C_p(T) = c_0(T) + \gamma_1 c_1(T) + \gamma_2 c_2(T)$, где c_0, c_1 и c_2 — функции т-ры, общие для всех газов, а γ_1 и γ_2 — параметры, характеризующие отдельные газы. Соответственно энтальпия и энтропия выражены ур-ниями: $H(T) = e_0(T) + \varepsilon_1 e_1(T) + \varepsilon_2 e_2(T)$ (1) и $S(T) = s_0(T) + \sigma_1 s_1(T) + \sigma_2 s_2(1)$ (2). Принято $H_{298,16} = S_{298,16} = 0$. Диаграммы построены таким образом, что для трех наиболее обычных газов N_2, H_2O и CO_2 параметрам ε_1, ε_2, σ_1 и σ_2 приписаны постоянные и простые численные значения: N_2 $\varepsilon_1 = \sigma_1 = 1$ и $\varepsilon_2 = \sigma_2 = 1$; H_2O $\varepsilon_1 = \sigma_1 = 2$ и $\varepsilon_2 = \sigma_2 = 1$ и CO_2 $\varepsilon_1 = \sigma_1 = 1$ и $\varepsilon_2 = \sigma_2 = 2$. Параметры всех других газов зависят от т-ры, но для большинства практических целей могут считаться постоянными (у H_2 в интервале 800—5000° К отклонения доходят до 2,5%, у всех остальных газов в интервале 1500—5000° К не превышают 1%). Функции e_0, e_1, e_2, s_0, s_1 и s_2, общие для всех газов, вычислены по известным H и S, N_2, H_2O и CO_2 из ур-ний (1) и (2) и табулированы от 200 до 5000° К. Составленные диаграммы $H - T$ и $S - T$ объединены в один график, который дополнен кривыми для графич. определения молярной внутренней энергии, энтропии при постоянном объеме и изменения т-ры при изоэнтропийном расширении или сжатии. Вычислены параметры ε_1, ε_2, σ_1 и σ_2 для CO, H_2, O_2, OH, NO,O и H; для всех других газов ε и σ могут быть вычислены по известным H и S из ур-ний (1) и (2). Параметры газовых смесей являются взвешенными средними параметров компонентов. При расчете H и S в предположении постоянства ε и σ всех газов в широком интервале т-р относительная погрешность не превышает 1% и снижается при введении усредненных параметров. Использование диаграммы ограничено идеальными газами и их смесями постоянного состава. В. К.

74340. Термодинамические функции *бис*-циклопентадиенилов железа, никеля и рутения. Липпинкотт, Нелсон (The thermodynamic functions of bic-cyclopentadienyl iron, bis-cyclopentadienylnickel and bis-cyclopentadienylruthenium. Lippincott Ellis P., Nelson Richard D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 4990—4993 (англ.)

Из спектроскопич. данных для $Fe(C_5H_5)_2$ (**I**), $Ru(C_5H_5)_2$ (**II**) и $Ni(C_5H_5)_2$ (**III**) вычислены значения C_p^0, $(H^0 - E_0^0)/T$, $-(F^0 - E_0^0)/T$, S_0 для 298,16° К и в интервале 300—1500° К (шаг 100°) и значения ΔH_f^0, ΔF_f^0 и ΔS_f^0 для р-ции образования газообразных **I** и **III** из простых в-в при тех же т-рах. $C_{p\,298}$, S_{298}^0 и $\Delta H_{f\,298}^0$ соответственно равны: для **I** 38,05; 87,99; 50,61; для **II** 37,94; 87,98; —; для **III** 39,93; 92,41; 79,61. На основании полученных данных авторы заключают, что наиболее устойчивым является **II**, наименее устойчивым **III**. Б. А.

74341. Определение термодинамических свойств органических веществ и химических реакций. Джанз (The estimation of thermodynamic properties for organic compounds and chemical reactions. Janz George J.),

Quart. Revs London Chem. Soc., 1955, 9, № 3, 229—254 (англ.)

Обзор методов расчета термодинамич. свойств в применении к органич. химии (вычисления на основе молекулярных и спектроскопич. данных; полуэмпирич. методы, основанные на аддитивности инкрементов отдельных радикалов; эмпирич. ф-лы расчета теплот сгорания органич. в-в; методы вычисления теплоемкости). Приведены примеры расчета некоторых р-ций. Библ. 54 назв. Б. А.

74342. Термодинамические функции диметилового эфира. Шега (Thermodynamické funkce dimethyletheru. Seha Z.), Chem. listy, 1955, **49**, № 10, 1569—1570

На основании литературных данных, касающихся структуры колебательных спектров и потенциального барьера внутреннего вращения, вычислены термодинамич. функции диметилового эфира для т-р 300—1000° K: C_p, $(H^0-H^0_0)/T$; S^0; $-(G^0-H^0_0)/T$; $\Delta H^0_f, \Delta G^0_f$, $\lg K_f$. Константа равновесия K_f р-ции $2CH_3OH=(CH_3)_2O+H_2O$, вычисленная из G, хорошо согласуется с K_f, полученной экспериментально. Зависимость C_p от т-ры выражается ур-нием $C_p = 3{,}693 + 44{,}89 \cdot 10^{-3}\ T - 14{,}57 \cdot 10^{-6}\ T^2$. Luboš Matoušek.

74343. Термохимия органических соединений фосфора. Часть I. Теплоты гидролиза и окисления. Нил, Вильямс (The thermochemistry of organic phosphorus compounds. Part. I. Heats of hydrolysis and oxidation. Neale E., Williams L. T. D.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2485—2490 (англ.)

В аппаратуре, описанной ранее (РЖХим, 1955, 13579), определены теплоты гидролиза в воде CH_3POCl_2 (—47,0 *ккал/моль*), $C_2H_5POCl_2$ (—49,4), *изо*-$(C_3H_7O)CH_3POCl$ (—29,5), гидролиза в 0,5 н. р-ре едкого натра $(C_2H_5O)_2POF$ (—46,6), $(C_2H_5O)_2PO\cdot O\cdot PO(OC_2H_5)_2$ (—58,2), гидролиза $(C_2H_5O)_2POH$ в водн. р-ре едкого кали (—22,4), окисления *изо*-$(C_3H_7O)_3P$ 5% р-ром перекиси водорода (—103,6), окисления $C_2H_5PCl_2$ р-ром хлористого сульфурила в бензоле (—40,6) и окисления $(C_2H_5O)_2POH$ р-ром иода в присутствии бикарбоната (—57,0). Полученные данные не позволяют непосредственно подсчитать теплоты образования этих соединений, но по ним можно приблизительно оценить средние энергии связи (дан метод подсчета последних), по которым вычисляют теплоты р-ций. О. К.

74344. О связи между растворимостью и относительной летучестью. Коган В. Б., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1470—1476

На основании рассмотрения термодинамич. соотношений, характеризующих условия равновесия многокомпонентных систем, показано, что в многокомпонентных системах по сравнению с бинарными возрастает относительная летучесть тех компонентов, которые обладают наименьшей взаимной растворимостью. С увеличением конц-ии в жидкой фазе компонента, обладающего ограниченной взаимной растворимостью с одним или несколькими компонентами системы, возрастает относительная летучесть последних. Найденная закономерность подтверждена путем рассмотрения эксперим. данных о равновесии между жидкостью и паром в ряде трехкомпонентных систем. Эта закономерность может применяться для оценки правильности данных о равновесии жидкость — пар систем, содержащих компоненты с ограниченной взаимной растворимостью. Показана ошибочность опубликованных в литературе данных о равновесии между жидкостью и паром в системе этиловый эфир — этанол — вода (Moeller W. P., Englund S. W., Tsui T. K., Othmer D. F., Industr. and Engng Chem., 1951, **43**, 711). Отмечается важное практич. значение установленной закономерности для выбора разделительных агентов для процессов азеотропной и экстрактивной ректификации. В. К.

74345. Приближенный термодинамический расчет равновесия с помощью вспомогательной таблицы. Владимиров Л. П., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 23, 151—178

Предложен и иллюстрируется метод быстрого подсчета констант равновесия (K) любых сложных газовых и гетерогенных (с участием газообразных реагентов) р-ций. Метод основан на предварительном табулировании числовых значений функций M и N приближенного ур-ния $\lg K_p = M/T + N$, вычисленных для простейших газообразных, твердых и жидких соединений. $\lg K$ сложных р-ций определяется путем алгебраич. суммирования функций, соответствующих каждому реагенту. Необходимые для расчета значения M и N приведены в таблице. Ю. З.

74346. Практически точный метод расчета констант равновесия газовых реакций. Владимиров Л. П., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 23, 179—188

Излагается и иллюстрируется метод расчета констант равновесия (K) газовых р-ций, представляющий собой дальнейшее развитие методов Улиха, Темкина и Шварцмана и приближенного «экспресс-метода», разработанного автором (см. пред. реф.). Метод основан на использовании двух таблиц, одна из которых содержит численные значения функций от величин ΔH, ΔS и ΔC_p для простейших газообразных соединений, образующихся из простых в-в, другая— значения температурных функций M_0, M_1, M_2, и M_{-2} (в интервале 200—2500°K), необходимых для расчета lgK. Таблицы в настоящей статье опущены, их опубликование предполагается Ю. З.

74347. Определение константы равновесия реакции между BF_3 и BCl_3. Хиггинс, Лейзеганг, Ро, Россау. (Determination of the equilibrium constant of the reaction between BF_3 and BCl_3. Higgins T. H. S., Leisegang E. C., Raw C. J. G., Rossouw A. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1544 (англ.)

Исследовано равновесие р-ции $BF_3 + BCl_3 = BFCl_2 + BF_2Cl$ при 27—29°. На однолучевом ИК-спектрометре после смешения BF_3 и BCl_3 измерялось уменьшение интенсивности линии поглощения при 955 $см^{-1}$, соответствующей $B^{11}Cl_3$. Равновесная конц-ия в условиях опыта достигалась за 30 мин. Константа равновесия равна 0,53±±0,04. В. Ф.

74348. Сольвосистема жидкой азотноватой окиси. Часть XVII. Равновесие между алкиламмоний- и нитрозонийтетранитратоцинкатами. Аддисон, Ходж, Томпсон (The liquid dinitrogen tetroxide solvent system. Part XVII. The equilibrium between alkylammonium and nitrosonium tetranitratozincates. Addison C. C., Hodge N., Thompson R.) J. Chem. Soc., 1954, March, 1143—1145 (англ.)

Жидкость, получаемая при растворении цинка в р-ре нитрата алкиламмония в жидком N_2O_4, содержит ионы $[Zn(NO_3)_4]^{2-}$, NR_4^+ и NO^+. Выделяемая при кристаллизации из этих р-ров соль изменяется в зависимости от природы группы NR_4^+ Результаты представлены в виде равновесия: $(NR_4)_2[Zn(NO_3)_4] + 2N_2O_4 \rightleftarrows (NO)_2[Zn(NO_3)_4] + 2NR_4NO_3$. Когда NR_4^+ представляет собой ион этиламмония, равновесие сдвинуто влево; по мере увеличения числа этильных групп в NR_4^+ равновесие сдвигается вправо. Исследованы р-ции р-ров нитратов диэтил-, триэтил- и тетраэтиламмония. Часть XVI см. РЖХим, 1956, 57627. Ф. М.

74349. Равновесие при восстановлении $BaSO_4$ водородом. Калвер, Хамдорф (Equilibria in the reduction of barium sulphate by hydrogen. Culver R. V., Hamdorf C. J.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 8, 383—389 (франц.)

Описана аппаратура для определения динамич. методом констант равновесия K_p в системе $BaSO_4$—BaS—H_2—H_2O. Найдены значения K_p для р-ции $BaSO_4$ (тв.) + $4H_2$ (газ) = BaS (тв.) + $4H_2O$ (газ) (1) в интервале 800—1100°; $\lg K_p = 5{,}447 + (697{,}5/T)$ (9% при 800°

и 4% при 1100°). Для BaS вычислены значения $\Delta G_{298} = -110,4$ *ккал/моль*, $\Delta H_{298} = -112,4$ *ккал/моль* и $S_{298} = 16,3$ энтр. ед., что хорошо согласуется с данными других авторов (Selected values of chemical thermodynamic properties. U. S., Bureau of Standards, 1950; Киреев В. А., Ж. общ. химии, 1946, **16**, 1569). Эксперим. результаты для р-ции (1) вместе с термодинамич. данными для р-ции H_2 (газ) $+ CO_2$ (газ) $= CO$ (газ) $+ H_2O$ (газ) использованы для расчета K_p р-ции $BaSO_4$ (тв.) $+ 4CO$ (газ) $= BaS$ (тв.) $+ 4CO_2$ (газ) и найдено хорошее соответствие с ранее опубликованными результатами (Okuno T., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1935, **38**, 421). Ю. Т.

74350. Тензиметрия с радиоактивными индикаторами. Кроатто, Риккобони (Tensimetria con indicatori radioattivi. Croatto Ugo, Riccoboni Luigi), Ricerca scient., 1955, **25**, № 6, 1464 (итал.)

Для определения парц. давления пара одного из компонентов предложено вводить радиоактивный изотоп в соответствующий компонент и измерять радиоактивность газообразной фазы в равновесии с жидкостью. Б. А.

74351. Давление паров ртути при 250—360°. Спеддинг, Дай (The vapor pressure of mercury at 250—360°. Spedding F. H., Dye J. L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 581—583 (англ.)

Измерено давление насыщ. паров ртути (**I**) в интервале 250—360°. Для измерений была использована усовершенствованная конструкция изотенископа, чертеж и подробное описание которого приводятся. Давление над диафрагмой измерялось ртутным манометром и отсчитывалось по катетометру с точностью $\pm 0,05$ *мм* рт. ст. В качестве термостатирующей среды применялась расплавленная смесь $KNO_3 + NaNO_3$. Т-ра расплава поддерживалась постоянной в пределах $\pm 0,005°$. Проведенными измерениями установлено, что упругость паров **I** в исследованном интервале описывается ур-нием $\lg P = 10,59901 - 3335,027/\theta - 0,865372\lg\theta$, где $\theta = 273,160 + t$. Полученные данные хорошо согласуются с данными других авторов. С. Б.

74352. Давление пара над ZnS в интервале 680—825°С. Мак-Кейб (Equilibrium pressure measurements above ZnS from 680° to 825° C. McCabe C. Law), J. Metals, 1954, **6**, № 9, Sec. 1, 969—971 (англ.)

Давление пара сфалерита ZnS (**I**) измерено в интервале т-р 680—825° эффузионным методом Кнудсена с использованием Pt-ампул. Эксперим. данные выражаются ур-нием $\lg P_{мм} = 14405/T + 11,032$. По мнению автора, определение давления пара **I**, проведенное Веселовским в кварцевых ампулах (Ж. прикл. химии, 1942, **15**, № 6, 422), дало заниженные величины вследствие взаимодействия **I** с материалом ампулы. В газовой фазе **I** сильно диссоциирует и в равновесии с твердой фазой находятся преимущественно Zn и S_2, что подтверждается в работе Погорелого (Ж. физ. химии, 1948, **22**, вып. 6, 731). Л. Р.

74353. Волюметрическое поведение *н*-гексана в жидкой фазе. Стюарт, Сейдж, Лейси (Volumetric of *n*-hexane in liquid phase. Stewart D. E., Sage B. H., Lacey W. N.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2529—2531 (англ.)

Измерены молярные объемы *н*-гексана в жидкой фазе при разных т-рах и давлениях. Исследования проводились в температурном интервале 38—238° и давл. до 680 *атм*. Примененная аппаратура (РЖХим, 1956, 53880; Sage B. H., Lacey W. N., Trans. Amer Inst. Minig Met. Engrs., 1940, 136, 136—157) обеспечивала максим. погрешность при измерении: температуры 0,01°, давления 0,1%, объема 0,4%; веса *н*-гексана 0,05%. Полученные эксперим. данные представлены в виде таблиц и графиков. С. Б.

74354. Равновесие жидкость — пар неидеальных растворов. Часть I. Бинарные системы: ацетон — четыреххлористый углерод, ацетон—трихлорэтилен и четыреххлористый углерод—трихлорэтилен. Ачария, Рао (Vapour-liquid equilibria of non-ideal solutions. Part I. Binary systems: (I) acetone-carbon tetrachloride, (II) acetone-trichloroethylene and (III) carbon tetrachloride-trichloroethylene. Acharya M. V. R., Rao C. Venkata), Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1953—1954, **6**, 129—136 (англ.)

Исследование равновесия между жидкостью и паром в системе ацетон (**I**)-четыреххлористый углерод (**II**), **I**-трихлорэтилен (**III**) и **II—III** при атмосферном давлении проводилось в приборе циркуляционного типа. Состав смесей определялся по n и d. Найдено, что зависимость коэфф. активности от состава в системе **I—II** хорошо описывается ур-нием Ван-Лаара при значении констант $A = 0,42$ и $B = 0,30$. Отмечено образование азеотропа при 55,9° и 94,2 мол. % **I** в системе **I—II**. Система **II—III** идеальная. Большинство значений коэфф. активности **III** в системе **I—III** < 1, тогда как для **I** они > 1 во всем диапазоне конц-ий. Система **I—III** близка к идеальной. Несоответствие полученных данных для **I—III** ур-нию Гиббса-Дюгема объясняется экспериментальными погрешностями. В. К.

74355. Равновесие пар — жидкость системы четыреххлористый углерод—фурфурол. Уингард, Дьюрант, Табс, Браун (Vapor-liquid equilibria for the system carbon tetrachloride-furfural. Wingard Robert E., Durant William S., Tubbs Harold E., Brown William O.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, 1757—1759 (англ.)

Получена диаграмма равновесия системы CCl_4 (**I**) — фурфурол (**II**) в области т-р 77—161,7° и давл. 760 *мм* рт. ст. Состав проб устанавливался рефрактометрически. По эксперим. данным вычислены коэфф. активности для **I** и **II**; они отклоняются от значений, вычисленных по ур-нию Ван-Лаара, особенно при больших конц-иях **I**. В. У.

74356. Азеотропия в бинарных системах. I. Гопичанд, Рао, Сарма, Рао (Azeotropism in binary systems — I. Gopichand T., Rao V. N. K. Krishna, Sarma K. R. K., Rao M. Narasinga), Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1953—1954, **6**, 108—120 (англ.)

Дается обзор методов предсказания азеотропизма и определения влияния давления на состав бинарных азеотропных смесей. Предлагается метод расчета влияния давления на состав бинарного азеотропа, основанный на применении ур-ния Ван-Лаара в форме, предложенной Уайтом (White R. R., Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 1954, **41**, 539). Представив коэфф. активности в жидкой фазе в виде произведения коэфф. $\varphi \cdot \gamma$, зависящих, соответственно, от размеров молекул и от их хим. взаимодействия, и считая, что в азеотропной точке $P_1\gamma_1 = P_2\gamma_2$ авторы вычислили $\lg\gamma_1/\gamma_2$ и $\lg P_2/P_1$ в интервале т-р кипения компонентов при заданном общем давлении и методом последовательных приближений определили т-ру кипения и состав азеотропной смеси. Предложенный метод применен для расчета состава и т-ры кипения азеотропной смеси этанол-вода при 1,2 и 3 *ата*. В. К.

74357. Упругость пара систем: вода — этиловый спирт—бензофенон, вода — этиловый спирт — трифенилкарбинол. Усанович М. И., Сергеева В. Ф., Хайрулина К. К., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2427—2430

При 20, 40, 55 и 75° изучено давление пара (P) системы этиловый спирт (**I**) — вода (**II**) — бензофенон (**III**) в зависимости от состава р-рителя (88,0; 69,9 и 48,4 вес. % **I**) при постоянной конц-ии **III** (0,1 *моль/л*) в р-ре. Констатировано понижение P (общ.), понижение P_I и повышение P_{II} по сравнению с бинарной системой **I—II**. Исследование зависимости P от конц-ии **III** и трифенилкарбинола (**IV**) в системах **I—II—III** и **I—II—IV** при постоянном составе р-рителя (88—90% **I** соответственно) и указанных выше т-рах показало понижение P_I и повышение P_{II} с увеличением конц-ии **III** и **IV**. Исходя из результатов измерений и ранее полученных данных (Каблуков И. А., ЖРФХО, 1891,

23, 388), авторы констатируют, что прибавленное в-во вызывает понижение P того компонента р-рителя, в котором оно растворяется. Ю. З.

74358. Статистическая теория фазовых переходов. III. Теория решетчатого газа, имеющего межузельную подрешетку. Симосэ (相轉移の統計理論. Jnterstitial sublattice をもつた satticcgas の理論. 下瀬育郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 85, 92—104 (япон.)

Теория, развитая в предыдущих частях этой серии (Часть II РЖХим, 1955, 48470), применена к «решетчатому» газу, обладающему подрешеткой. В рамках теории выяснен статистич. смысл перехода газ — жидкость и жидкость —твердое тело при сравнительно низких т-рах. Л. Л.

74359. О соотношении между критериями устойчивости однородной фазы С. В. Тябликова и нашим. Фишер И.З., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 6, 884

Автор признает ошибочным и основанным на недоразумении содержащееся в его работе (РЖХим, 1956, 28450) утверждение о несостоятельности критерия устойчивости жидкости С. В. Тябликова (Ж. эксприм. и теор. физики, 1947, **17**, 386). В. Ц.

74360. Влияние различных физических факторов на кристаллизационные параметры вещества. Горский Ф. К., Сб. науч. работ Минского мед. ин-та, 1955, **15**, 308—327

По Френкелю, вероятность образования кристаллич. зародышей $I = C \exp[-A/T(\Delta T)^2 - U/RT]$ и скорость их роста $\omega = K \exp[-D/T\Delta T - U/RT]$ зависят каждая от трех параметров C, A, U, и K, D, U, названных автором кристаллизационными параметрами; поэтому при различных физ. воздействиях не обнаруживается простых закономерностей в изменении I и ω, что подтверждается опытом. На основании имеющегося эксперим. материала рассмотрено влияние ряда физ. факторов на кристаллизационные параметры. Для энергии активации U (*кал/моль*) можно принять $U = 40T_0$ (где T_0 — т-ра плавл.) в кристаллич. решетках металлов и $U = 3{,}57T_0$ в жидких металлах; для переохлажд. органич. расплавов $U = 70T_0$. Зависимость U от т-ры можно определить из температурного хода вязкости; в интервале от T_0 до т-ры застеклования U может измениться в 10 раз. Для параметра A, зависящего от межфазной энергии на границе объемного кристаллич. зародыша и расплава ($\sim\sigma^3$), принято значение: $28(T_0 - T')^3$, где T' — т-ра максимума на кривой зависимости числа центров кристаллизации от т-ры; предлагается эмпирич. правило $T'/T_0 = 0{,}746$. Аналогично для параметра D, зависящего от периметрич. энергии двумерного зародыша на грани растущего кристалла, предлагается $D = 40(T_0 - T'')^2$ и $T''/T_0 = 0{,}91$, где T'' — т-ра максимума линейной скорости кристаллизации. Ультразвуковые колебания вызывают ускорение диффузии и уменьшение вязкости, что свидетельствует об уменьшении U; параметр A под действием ультразвука увеличивается. Расплавленные металлы в ультразвуковом поле быстрее затвердевают и приобретают более мелкозернистую структуру. Давление увеличивает U по закону $U = U_0(1 + \beta p)$, где $\beta \sim 10^{-4}$. Постоянное магнитное поле увеличивает U, переменное— уменьшает; электрич. поле увеличивает U. Влияние электрич. и магнитного полей при опытах с тонкими слоями или препаратами в тонких трубках зависит от направления поля по отношению к слою: электрич. поле, перпендикулярное слою, действует подобно магнитному полю, параллельному слою, сдвигая кривую числа центров кристаллизации в сторону более низких т-р; в противном случае получается обратный эффект. В. У.

74361. Время запаздывания из-за эффектов нестационарности при спонтанном ядрообразовании. Коллинс (Time lag in spontaneous nucleation due to non-steady state effects. Collins F. C.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 404—407 (англ.)

Разработан приближенный метод решения нестационарной задачи о зарождении центров новой фазы. Поскольку основное сопротивление «потоку» зародышей новой фазы оказывает область вблизи крит. размера g^*, то без особой погрешности кинетич. коэфф. $D(g)$ полагается равным D^* (знак * характеризует критич. размер). Решение основного ур-ния, описывающего вероятность $f(g, t)$ распределения зародышей по размерам g в момент времени t, ищется в виде $f(g, t) = n_1 \exp(-A)\, U(Y, t)$, где n_1 — конц-ия молекул, $A = \Delta\varphi/kT$, $\Delta\varphi$ — работа образования зародыша размером g. Функция $U(Y, t)$ есть решение ур-ния теплопроводности $\partial U/\partial t = (1/D^*) \exp(2A)\, \partial^2 U/\partial Y^2$ при условиях $U(0, t) = 1$; $U(F, t) = 0$; $U(Y, 0) = 0$. Новая переменная Y выбирается следующим образом: $Y(g) = \int_1^g (1/D) \exp(A)\, dg$. Итак, нестационарная задача зарождения приводится к соответствующей задаче теплопроводности. Полученное решение дает скорость ядрообразования, т. е. «поток» через крит. размер, для малых t в виде $I(t) = 2n_1 \exp(-A^*)(D^*/\pi t)^{1/2} \exp \times \times (-2\pi kT/\gamma D^* t)$. Из анализа этого выражения получена ф-ла для нижней границы времени релаксации τ установления стационарного распределения зародышей по размерам $\tau = 9\pi kT g^{*2/3}/\mu'^2\sigma\beta$, где σ — поверхностное натяжение, β — число столкновений молекул с единицей поверхности в единицу времени, μ' — фактор формы. Оценка для конденсации водяного пара при 0° и 4-кратном пересыщении дает $\tau \sim 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ сек. При зарождении в твердых телах или вязких р-рах τ может быть значительно больше этой величины, так как в этих случаях β существенно зависит от энергии активации вязкого течения ΔE, а именно: $\beta = \beta_0 \exp \times \times (-\Delta E/RT)$. Д. Т.

74362. О тенденции к спонтанной кристаллизации в пересыщенных растворах и переохлажденных расплавах. Гопал (On the tendency of spontaneous crystallisation in supersaturated solutions and undercooled melts. Gopal Ram), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 1-2, 46—52 (англ.; рез. нем.)

Изучение спонтанной кристаллизации (СК) пересыщ. р-ров некоторых солей показало, что для них приближенно справедливо соотношение $(T_S - T)\lambda_S \cong \text{const}$ (T_S — т-ра, соответствующая насыщению, T — т-ра появления СК, λ_S — теплота растворения). Рассматривая изменение хим. потенциала при изотермич. переходе моля от пересыщ. состояния к насыщ. и применяя ур-ние Клаузиуса — Клапейрона, можно получить $(T_S - T)\lambda_S / T_S = \text{const}$, что близко соответствует опыту при малых изменениях T_S. Аналогичные рассуждения в применении к СК в переохлажденных расплавах дают такое же по форме соотношение: $(T_m - T)\lambda/T_m = \text{const}$, где λ — теплота плавления и T_m — т-ра затвердевания. Полученные соотношения могут быть распространены и на другие системы. Отсюда следует, что СК в переохлажденных подобных системах происходит при таких т-рах, когда получаются приблизительно равные изменения свободной энергии при изотермич. процессе. Л. Р.

74363. Кинетика образования осадков: сульфат бария. Джонсон, О'Рорк (The kinetics of precipitate formation: barium sulfate. Johnson Ralph A., O'Rourke James D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2124—2126 (англ.)

В ходе процесса образования осадков $BaSO_4$ наблюдаются две стадии: период индукции (ПИ) и период роста (ПР). В течение ПИ р-ция определяется образо-

ванием зародышей и незначительным ростом кристаллов. Увеличение поверхности образовавшихся кристаллов приводит к резкому возрастанию скорости их роста и начинается вторая стадия, когда процесс определяется только ростом частиц, число которых в ПР неизменно. По окончании ПИ «старейшие» кристаллы за счет роста столь сильно понижают конц-ию р-ра, что новые частицы уже не образуются. Поэтому в дальнейшем процессе «старейшие» кристаллы численно преобладают и осадок становится однородным в отношении размеров частиц. На основе этих представлений были выведены теоретич. ур-ния для обеих стадий. Для ПИ скорость роста отдельного кристалла выражается соотношением $da/dt = -k(C_0 - C)^{2/3} a^q$, где: a — средняя активность ионов, C_0 и C — молярные конц-ии $BaSO_4$ в начальный момент времени и к моменту t, k и q — константы. Принимая скорость образования зародышей равной $d\nu/dt = Ka^p$ (K и p — константы, ν — число частиц) и подставляя a из первого ур-ния, путем интегрирования находят выражение для a как функции t. Для ПР выведено дифференциальное ур-ние $da/dt = -k\nu^{1/3}(C_0 - C)^{2/3}(a_0 - a)^q$, численное интегрирование которого дает график зависимости a от t. Обе теоретич. закономерности хорошо подтверждаются на опыте. Л. Р.

74364. Механизм кристаллизации переохлажденных водяных капель с помощью затравок. I. Экспериментальное изучение способности различных веществ служить затравками при образовании льда. Пруппахер, Зенгер (Mechanismus der Vereisung unterkühlter Wassertropfen durch disperse Keimsubstanzen. I. Experimentelle Untersuchungen über die Eiskeimfähigkeit der Stoffe. Pruppacher Hans Rudolf, Sanger Raymund), Z. angew. Math. und Phys., 1955, **6**, № 5, 407—416 (нем.; рез. англ.)

В холодильной камере с помощью специально разработанной аппаратуры, позволяющей измерять т-ру с ошибкой менее 1°, исследованы условия перехода переохлажденных водяных капель в лед и зависимость т-ры перехода от свойств в-в, применявшихся в качестве зародышей кристаллизации. Для 104 исследованных в-в не обнаружено непосредственной связи их кристаллографических свойств со способностью служить в качестве затравок. Найдено, что фазовому переходу способствуют в-ва с большой поляризуемостью аниона в решетке. Из них наилучшие результаты дает AgJ, а также CuS, которые имеют преимущества дешевизны и большей хим. устойчивости. И. Г.

74365. Разность энтальпий α- и β-фталоцианина меди, измеренная в изотермическом калориметре. Бейнон, Хамфрис (The enthalpy difference between α- and β-copper phthalocyanine measured with an isothermal calorimeter. Beynon J. H., Humphries A. R.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1065—1071 (англ.)

Теплота превращения фталоцианина меди (I) из метастабильной α-формы в стабильную β-форму определена в изотермическом калориметре. Введенные усовершенствования в описанные ранее конструкции (Coffin и др., Can J. Res., B, 1950, **28**, 579) относятся прежде всего к уменьшению теплообмена калориметра со средой: калориметр помещен в посеребренный вакуумный сосуд, испарение из реакционного сосуда предотвращено ртутным затвором, т-ра латунного фланца, на котором укреплен калориметр, поддерживается равной т-ре термостата, нагреватель калориметра закрыт полированным Ni-экраном, над калориметром расположен колпак из Al-фольги. Превращение осуществлялось при 80°, в качестве рабочего в-ва взят нафталин. Вакуумный сосуд с калориметром помещен в масляный термостат (± 0,001° в течение 8 час.), вся аппаратура находится в помещении с небольшими колебаниями т-ры. Образец α-I весом 0,5—2,0 г, запаянный в стеклянную ампулу, помещался в насыщ. р-р I в о-хлорфеноле, находящийся в равновесии с избытком кристаллов β-I. Отсутствие β-фазы в образце доказывалось рентгенографически (чувствительность метода 5%). Чувствительность аппаратуры определена электрич. методом и составляет 1,487 ± 0,003 *см/кал* при сечении капилляра 0,2844 ± 0,0005 *мм²* или 0,00427 ± ± 0,0002 *см³/кал* для изменения объема нафталина при плавлении. Превращение α-I → β-I происходит в течение 6 час., время превращения в первом приближении не зависит от веса образца. Вводились поправки на: дрейф мениска Hg за время р-ции, теплоту перемешивания, теплоту смачивания β-I, теплоту разбивания ампулы ($\sim 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *кал*), теплоту испарения ввиду снижения уровня р-рителя после разбивания ампулы ($\sim 6 \cdot 10^{-2}$ *кал*). Разность энтальпий ΔH (α → β) = = 2,57 ± 0,03 *ккал/моль*. В. К.

74366. Механизм осаждения оксалата магния из пересыщенных растворов. Пейсак, Бреша (The mechanism of the precipitation of magnesium oxalate from supersaturated solutions. Peisach Jack, Brescia Frank), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5946—5948 (англ.)

Осаждение оксалата магния (I) из пересыщ. р-ра после образования зародыша есть р-ция 1-го порядка в отношении конц-ии I, тогда как р-ция, приводящая к образованию зародыша, имеет 3-й порядок. Электропроводность и pH р-ра не меняются в ходе образования зародышей и при осаждении. Поэтому можно предполагать следующий механизм процесса: $Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} = MgC_2O_4$ (быстро); $MgC_2O_4 + + MgC_2O_4 = (MgC_2O_4)_2$ (быстро и полностью); $(MgC_2O_4)_2 + + MgC_2O_4 \rightarrow (MgC_2O_4)_3$ (медленно); $(MgC_2O_4)_3 + MgC_2O_4 = $ = индивидуальные кристаллы. Предполагается, что размер крит. зародыша соответствует группе $(MgC_2O_4)_2$. Л. Р.

74367. Метод Е. С. Федорова и его применение к построению химических диаграмм. Крунчак Т. Б. В сб.. Методы начертательной геометрии и её приложения. М., Гостехтеоретиздат, 1955, 253—288

Излагаются основные положения метода векторных проекций Е. С. Федорова (1907 г.). Проведено решение ряда задач начертательной геометрии методом векторных проекций, причем показано, что решения отличаются простотой выполнения и точностью. Приведены примеры построения диаграмм состояния тройных и четверных систем. Показано, что при этом получаются наглядные и удобоизмеримые изображения; политермич. и изотермич. разрезы получаются в неискаженном виде. Н. Д.

74368. Использование дифференциально-термического анализа в физико-химическом исследовании органических веществ. Равич Г. Б., Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 126—142.

Обзор работ по термографии органич. соединений. Библ. 25 назв. Ю. З.

74369. Простой метод термического анализа. Ногами, Сэкигути (熱分析法の簡易化. 野上壽, 關口慶二), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 471—473 (япон.; рез. англ.)

Предложен новый метод изготовления образцов для термич. анализа органич. соединений, заключающийся в том, что заданный состав получается смешением определенных объемов р-ров компонентов в органич. р-рителях, а не взвешиванием. С. Р.

74370. Тройная жидкая система с ограниченной взаимной растворимостью. Арик (Sistemi ternari liquidi a miscibilità limitata. Arich Guido), Ann. chimica, 1955, **45**, № 4—5, 306—342 (итал.)

Исходя из термодинамич. условий равновесия жидкость — жидкость, рассматриваются свойства систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Выведены ур-ния бинодальной кривой в бинарных системах с одинаковой взаимной растворимостью компонентов

(системы с симметричной бинодалью): $\ln(1-s)/s = 2 \times \times (T_k/T)(1-2s)$ (s — растворимость при т-ре T, T_k — крит. т-ра), а также для систем с ассиметрич. бинодалью. Получено ур-ние для конц-ии x 3-го (гомогенизирующего) компонента в критич. точке изотермы тройной системы и для температурной зависимости x. Отклонения величин, полученных с помощью этой ф-лы, от эксперим. данных позволяют судить о степени влияния ассоциации, диссоциации и т. п. на коэфф. распределения 3-го компонента. Дается сравнительная оценка интерполяционных методов построения коннод (методы Ганда, Тарасенкова, Будмана и др.) и устанавливаются области преимущественного использования каждого из этих методов. Г. Л.

74371. Криоскопия окислов и хлоридов в расплаве хлористого натрия. Гаррисон (Cryométrie des oxydes et chlorures dans le chlorure de sodium fondu. Harrison Jonas), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 298—301 (франц.)

Li_2O, BaO и SrO, растворенные в расплавленном NaCl, нацело диссоциированы. Диссоциация CaO возрастает с уменьшением конц-ии; при бесконечном разбавлении CaO диссоциирует на 2 частицы. В предельно разб. р-рах B_2O_3 не диссоциирует. В интервале значений молярных конц-ий от 0,01 до 0,05 BeO, MgO, ZnO, CdO, TiO_2, ThO_2, ZrO_2, SiO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Al_2O_3, Sb_2O_3 и CeO_2 не вызывают понижения т-ры затвердевания NaCl (800°). По мнению автора, криоскопич. исследование окислов элементов более электроположительных, чем Na, в расплаве NaCl неосуществимо. Хлориды Ba, Sr и Cs нацело диссоциированы в расплаве NaCl, а LiCl стремится к полной диссоциации только при бесконечном разбавлении. Р-ры LiCl, KCl и $CaCl_2$ нельзя считать идеальными, что автор связывает с образованием смешанных кристаллов. $AlCl_3$, $CdCl_2$ и $MgCl_2$ не вызывают понижения т-ры затвердевания NaCl. В этом отношении хлориды ведут себя аналогично окислам Al, Cd и Mg. Криоскопич. константа NaCl найдена равной 20,5, теплота пл. 6560 *кал/моль*. Н. П.

74372. Магнитные свойства и фазовая диаграмма системы железо — теллур. Тиба (The magnetic properties and phase diagram of iron tellurium system. Chiba Shoko), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 10, 837—849 (англ.)

Термографическим и рентгенографич. методами исследована система Fe — Te. Из расплава образуется ряд соединений по перитектич. р-циям. Установлено существование трех фаз: α-$FeTe_{0,95}$, структура которой отличается от всех известных простых структур, β-$FeTe_{1,97}$ со структурой FeS_2 и γ-$FeTe_{1,50}$ при 600°С со структурой NiAs; γ-фаза образуется из α- и β-фаз по эвтектоидной р-ции при 500°. Магнитная восприимчивость $FeTe_x$, измеренная при комнатной т-ре, непрерывно убывает с увеличением содержания Te, лишний раз свидетельствуя, что при $0,95 \leqslant x \leqslant 1,97$ α- и β-фаза сосуществуют. Восприимчивости чистых α- и β-фаз измерены в интервале от т-ры жидкого N_2 до 1000° С, а чистой γ-$FeTe_{1,50}$ в интервале 520—790° С. Восприимчивости α-фазы до 500° С, β-фазы до 300° С и γ-$FeTe_{1,50}$ следуют закону Кюри — Вейсса с константами соответственно θ=130, 67 и 800° K, $C = 0,57$, 1,31 и 1,15 (эффективное число магнетонов 2,05; 3,25 и 3,00). Делается вывод, что γ-фаза антиферромагнитна. Т. К.

74373. Смешиваемость в системе TiO_2—SnO_2. Лиц, Нодоп (Mischbarkeit im System TiO_2—SnO_2. Lietz J., Nodop G.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 13, 389 (нем.)

Изучена смешиваемость в системе TiO_2—SnO_2, причем оба компонента осаждались из смешанных р-ров и нагревались при различных т-рах. Наряду с кристаллами TiO_2 в форме рутила типа С4 при этом возникает другая модификация — анатас, кристаллизующаяся в типе С5. Анатас появляется лишь в узкой области вплоть до 1,5 моль% SnO_2. Смеси окислов в интервале от 900 до 1000° показывают смешиваемость рутила с оловянным камнем между 0 и 20%, а также между 60 и 100% SnO_2. В промежуточной области появляется смесь обоих смешанных кристаллов. Дан график изменения константы решетки a_0 в зависимости от состава системы. См. также РЖХим, 1955, 55737. Ю. Т.

74374. Определение коэффициента кристаллизации ThB(Pb) при распределении его между расплавом и кристаллами изоморфных солей. Клокман В. Р., Зиновьева В. К., Цевелева И. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 800—804

В развитие ранее опубликованных работ (РЖХим, 1954, 12486; 1955, 28465) изучено распределение ThB между расплавом и кристаллами $BaCl_2$ (**I**) в системе **I** — $Ba(NO_3)_2$ (**II**), а также между расплавом и кристаллами **II** в системах **I**—**II** и **II** — $NaNO_3$. Методика измерений принципиально не отличалась от описанной ранее (см. ссылки). Кол-во выделенного в твердую фазу **I** менялось в системе **I**—**II** с 2,9 до 11,5% от общего кол-ва ионов бария, находящихся в расплаве. Среднее значение коэфф. кристаллизации (D) ThB оказалось равным $0,80 \pm 5\%$. Показано, что состояние равновесия в случае распределения ThB между расплавом и изоморфной твердой фазой устанавливается за 1 час при т-ре ~500°. В системе **II**—$NaNO_3$ в твердую фазу выделялось ~ 60—75% **II**. Результаты измерений свидетельствуют о весьма малом захвате ThB кристаллами **II** ($D_{ср} = 0,05 \pm \pm 0,02$). Слишком большие (~ 50%) колебания в значениях D, даже при выделении одного и того же кол-ва твердой фазы, объяснены возможностью частичного разложения азотнокислого свинца с последующей адсорбцией продуктов разложения на поверхности кристаллов **II**. При определении D в системе **I** — **II** (в твердую фазу выделялось 33—67% **II**) захват ThB кристаллами **II** в пределах точности экспериментов обнаружен не был. Отсутствие обогащения твердой фазы микрокомпонентом в случае распределения ThB между расплавом и кристаллами изоморфных солей укладывается в рамки ранее замеченных закономерностей (см. ссылки). Ю. З.

74375. Тройная взаимная система из фторидов и силикатов лития и кальция. Бергман А. Г., Бычкова Н. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1876—1890

Визуально-политермическим методом изучена взаимная система Li, Ca ‖ F, SiO_3. Исследованием боковых сторон, диагональных сечений и 24 внутренних сечений системы установлены поля кристаллизации: LiF, α-Li_2SiO_3, β-Li_2SiO_3, CaF_2, $CaSiO_3$, 2LiF·Li_2SiO_3 и CaF_2·2$CaSiO_3$; одна эвтектич. точка E (758°) и 3 переходных нонвариантных точки при 766, 846 и 900°. Система относится к типу обратимых адиагонально-поясных. Отмечена возможность применения визуально-политермического метода к изучению систем с участием силикатов. Ю. Т.

74376. Система Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Рой, Осборн (The system Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Roy Rustum, Osborn E. F.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11—12, 853—885 (англ.)

С целью выяснения пределов устойчивости некоторых глинистых минералов из метаморфич. пород авторы изучали фазовые равновесия в системе Al_2O_3—SiO_2—H_2O при различном давлении водяных паров (от 2,39 до 2109,7 *кГ/см²*) и различных т-рах (125—582°). Установлено, что т-ра равновесного разложения каолинитовых минералов 405° (при давлении 703,23 *кГ/см²*), а пирофиллита 575°. Обнаружены и детально описаны две новые фазы глинистых минералов: одна — чистый Al-Si-монтмориллонит, другая — один из продуктов разложения каолинита, названная авторами гидралситом. Получены электронограмма и рент-

генограмма гидралсита. Данные большого числа опытов представлены в виде ряда совместимых треугольных диаграмм, относящихся к различным т-рам и давлениям. Обсуждается возможность использования результатов работы применительно к проблемам геологии и керамич. промышленности. С. Р.

74377. Система $NaPO_3 — Na_4P_2O_7 — K_4P_2O_7 — KPO_3$. Мори, Бойд, Ингленд, Чжень (The system $NaPO_3—Na_4P_2O_7—K_4P_2O_7—KPO_3$. Morey G. W., Boyd F. R., England J. L., Chen W. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5003—5011 (англ.)

Фазовая диаграмма системы $NaPO_3—Na_4P_2O_7—K_4P_2O_7—KPO_3$ (РЖХим, 1955, 228, 25772) исследована методом кривых нагревания, закалки, измерения показателей преломления и рентгеноструктурного анализа. На диаграмме состояния обнаружены 7 полей кристаллизации: 1) $NaPO_3$, 2) KPO_3, 3) поле соединения $3NaPO_3 \cdot KPO_3$, 4) $Na_5P_3O_{10}$, 5) $K_5P_3O_{10}$, 6) поле соединения $Na_5P_3O_{10} \cdot K_5P_3O_{10}$ и 7) поле непрерывных твердых р-ров $Na_4P_2O_7—K_4P_2O_7$. Установлены составы трех тройных переходных и трех эвтектич. точек. Н. Д.

74378. Природа экзотермического эффекта у карбонатов магния. Сулейманов А. С. Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 200—204

Карбонаты магния $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$ и $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ обнаруживают на термограммах экзотермич. эффект при 500°. Термографич. исследование показало, что этот эффект отражает ход хим. р-ции между $Mg(OH)_2$ и CO_2, образующимся в результате разложения. Исследование проводилось как в вакууме (16 *мм* рт. ст.), так и под давл. 50 *ат* CO_2. Чем выше конц-ия CO_2, тем яснее выражен экзоэффект. На величину последнего влияет также скорость нагрева — при малых скоростях большая часть $Mg(OH)_2$ успевает прореагировать с CO_2 и эффект увеличивается. Л. Р.

74379. Аммиакаты гуанидина и хлористого гуанидиния. Уотт, Мак-Брайд (Ammoniates of guanidine and guanidinium chloride. Watt George W., McBride William R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2751—2752 (англ.)

С помощью кварцевых пружинных весов (РЖХим, 1956, 35277) изучены изотермы давления как функции состава в системах хлористый гуанидиний (**I**) — NH_3 и гуанидин (**II**) — NH_3 при —35,5°. **I** получен обработкой карбоната гуанидиния соляной к-той и очищен перекристаллизацией из абс. этанола. **II** получен р-цией карбоната гуанидиния и KNH_2 в жидком NH_3 в несколько измененной против описанной ранее (РЖХим, 1956, 46663) аппаратуре. В системе **I** — NH_3 существуют аммиакаты, содержащие 2, 3, 4, 5, и 6 молей NH_3 на моль **I**; давления диссоциации их при —35,5° равны соответственно 60, 130, 305 и 450 *мм* рт. ст. Аммонолиз **I** не наблюдается. Наблюдены метастабильный участок в системе **I**·4, 5 NH_3—NH_3 (газ) при давлениях, соответствующих образованию **I**·6 NH_3, и образование пересыщ. р-ра **I** в NH_3 в метастабильном равновесии с газообразным NH_3 при содержании от 2 до 9,5 молей NH_3 на моль **I**. В системе **II** — NH_3 обнаружен изомерный тетрамиду углерода аммиакат **II**·NH_3, давление диссоциации которого равно 220 *мм* рт. ст. при —35,5°. И. Р.

74380. Система из *п*- и *о*-этилацетанилида. Косолапов (The system of *p*- and *o*-ethylacetanilides. Kosolapoff Gennady M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 19, 5014—5015 (англ).

Изучена диаграмма плавкости системы *о*-этилацетанилид (**I**) — *п*-этилацетанилид (**II**) и показано, что *о*- и *п*-изомеры образуют твердые р-ры с эвтектикой, отвечающей 38,8% **I** и 64,5—64,8°. Определена растворимость обоих изомеров в воде (*в г* на 100 *мл* р-ра): для **I** 0,4192 при 30° и 0,5256 при 50° и для **II** 0,1168 при 30° и 0,2276 при 50°. Ю. Т.

74381. Физико-химическое исследование систем карбамида с уксусной кислотой и ее хлорпроизводными методом плавкости и электропроводности. Боховкин И. М., Боховкина Ю. И., Сб. Арханг. лесотехн. ин-та, 1955, **15**, 145—151

Исследована плавкость и электропроводность (σ) систем $CO(NH_2)_2$ (**I**) — CH_3COOH (**II**), **I** — $CH_2ClCOOH$ (**III**), **I** — $CHCl_2COOH$ (**IV**) и **I** — CCl_3COOH (**V**). В системе **I—II** подтверждено образование соединения состава 1 : 2, в каждой из систем **I—III** и **I—IV** установлено наличие 2 соединений состава 1 : 1 и 1 : 2 и в системе **I—V** обнаружено соединение при соотношении компонентов 1 : 1. При переходе от системы **I—III** к системе **I—V** на кривых плавкости все более отчетливо проявляются полученные соединения. Изотермы σ не отражают соединения в системе **I—II**, тогда как в системах **I—III**, **I—IV** и **I—V** изотермы σ имеют вид ломаных кривых с минимумами при соотношении компонентов 1 : 1. Ю. Т.

74382. Дилатометрические измерения системы вода — уксусная кислота в интервале температур 20—120°. Папов, Раньи (Misure dilatometriche per il sistema acqua — acido acetico nell'intervallo di temperatura 20—120°. Papoff Paolo, Ragni Antonino), Ann. chimica, 1955, **45**, № 4-5, 279—291 (итал.)

Описан дилатометр, в котором увеличение объема исследуемого в-ва определяется по весу вытесненной ртути, пригодный для измерений при давлениях до 2 *ат*. Точность измерений в среднем $\pm 0{,}005\%$. Исследованы смеси вода — уксусная кислота при конц-иях последней от 77 до 100% и при т-рах 20—120°. Результаты измерений описываются ур-нием $V_t = V_0(1 + At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4)$, где t — т-ра, A, B, C, D — константы при заданной моляльности р-ра (m)). Значения $(1/v)(\partial v/\partial t)_p$, вычисленные для $m = 0{,}000$ (т. е. для безводной CH_3COOH), согласуются с данными, вычисленными по ур-ниям, предложенным ранее (РЖХим, 1956, 50111). Г. Л.

74383. Взаимная растворимость алкилфенолов и воды. Эриксен, Добберт (Das gegenseitige Löslichkeitsverhalten von Alkylphenolen und Wasser Erichsen L. v., Dobbert E.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 21-22, 338—345 (нем.)

Исследована взаимная растворимость в бинарных системах, содержащих кроме воды (в скобках приведены крит. т-ры растворения (в°С) $T_{кр}$): фенол (68,3°); *п*-крезол (143,7); *м*-крезол (148,0), *о*-крезол (166,5); 3,4-диметилфенол (190,2); 3,5-диметилфенол (200,0); 2,3-диметилфенол (208,8); 2,4-диметилфенол (213,5); 2,5-диметилфенол (219,0); 2,6-диметилфенол (241,2); 1,3,4-триметил-6-оксибензол (псевдокуменол) (244,2); 1,2,4-триметил-6-оксибензол (изопсевдокуменол) (247,8); 1-метил-3-этил-5-оксибензол (229,8); 1,3-диэтил-5-оксибензол (249,4); *п*-этилфенол (187,1); *п*-*н*-пропилфенол (221,1); *п*-*н*-бутилфенол (246,6) Применена описанная ранее (Erichsen L. v., Brennstoff-Chemie, 1952, **33**, 166/172) методика с усовершенствованиями, позволяющими производить исследования при т-рах до 250°. Исходные алкилфенолы после тщательной очистки идентифицировались по т-рам кипения и замерзания, показателям преломления и ИК-спектрам. Для каждой бинарной смеси приведены кривые растворимости. Установлена качеств. аналогия между взаимной растворимостью систем вода — алкилфенол и системой вода — фенол. Наиболее резкое возрастание $T_{(кр)}$ наблюдается при введении в молекулу фенола первой метильной группы $\pm$($T_{(кр)}$ возрастает от 68,3° до 143,7° для *п*-крезола). Переход от *п*-крезола к *о*-крезолу повышает $T_{(кр)}$ до 166,5°. С. Б.

74384. Распределение тетраметиламмонийпикрата между водой и нитробензолом. Гросс, Фридман (Notiz über die Verteilung von Tetramethylammoniumpikrat zwischen Wasser und Nitrobenzol. Groß Philipp,

Friedmann Hans), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 5, 712—717 (нем.)

Изучено распределение тетраметиламмонийпикрата (**I**) между водой и нитробензолом при $t = 20 \pm 0,01$. **I** готовился из пикриновой к-ты и тетраметиламмонийиодида. Нитробензол после многократной промывки подвергался разгонке при $P = 10$ *мм* рт. ст. с отбором фракции при 83,5°. Конц-ия **I** в воде определялась колориметрически. Приведена таблица значений коэфф. распределения, полученных при исследовании 14 смесей. Исходя из найденной экспериментально величины коэфф. распределения $K_1 = 0,964 \pm \pm 0,004$, показано, что $\lg\gamma_b = -1,83\sqrt{C_b}$, где γ_b — коэфф. активности **I** в нитробензоле и C_b — конц-ия **I** в нитробензоле в *моль/л*. Этот результат согласуется с теорией Дебая — Гюккеля, причем константа пропорциональности больше теоретич. лишь на 7%. С. Б.

74385. Равновесие в системах амин — вода — едкая щелочь. II. Взаимная растворимость в системах триэтиламин — H_2O — NaOH и триэтиламин — H_2O — KOH. Исигуро, Икусима, Кога, Ягю. III. Равновесие жидкость— пар смесей триэтиламин-вода. Исигуро, Ягю, Икусима, Накадзава (アミン－水-苛性アルカリ系の平衡. 第 2 報. Friethylamimne-H_2O-NaOH 及び Triethylamine—H_2O—KOH 系の相互溶解度.石黒武雄,生島正生,古賀直文,柳生正見.第3報. トリエチルアミン水系の氣液平衡.石黒武雄,柳生正見,生島正生,中澤太一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955., **75**, № 2, 188—192; № 4, 430—433 (япон.; рез. англ.)

II. Исследована взаимная растворимость в системах триэтиламин (**I**) — H_2O — NaOH при 0, 20, 40, 60 и 70° и **I** — H_2O — KOH при 0,30 и 60°. Найдено, что конц-ия **I** в верхнем слое увеличивается с увеличением конц-ии щелочи в нижнем слое при данной т-ре. Конц-ия **I**, находящегося в равновесии с р-ром щелочи, с ростом т-ры повышается. Нижней крит. точке в системе **I** — вода соответствует содержание 28—32% **I** и т-ра 17,6°. Высаливающее действие NaOH по отношению к **I** больше при низких т-рах, а у KOH — при высоких. Пользуясь этим свойством, удобно выделять **I** из водн. р-ра.

III. Исследование фракционной перегонки смеси триэтиламин-вода указывает на образование азеотропа, кипящего между 75,3 и 75,6° при содержании 90,0% амина. Построена диаграмма состояния этой системы между 0° и 100°. С. Р.

74386. О тройных системах с расслаиванием без образования химических соединений. Крупаткин И. Л., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1871—1876

Изотермическим методом, аналогичным описанному (Bancroft, Phys. Revs, 1895, **3**, 130), изучены равновесия между жидкими фазами в следующих тройных системах с двумя бинарными расслаиваниями без образования хим. соединений в третьей двойной системе: вода — изоамиловый спирт — *трет*-изоамиловый спирт (**I**), вода — *о*-толуидин — анилин (**II**), глицерин — *о*-толуидин — диэтиланилин (**III**), глицерин — фурфурол — бензальдегид (**IV**). В системах **I**, **II** вода расслаивается с указанными спиртами и аминами, в системах **III**, **IV** глицерин — с аминами и альдегидами. Системы **I**, **II** и **IV** исследовались при т-рах 20 и 50°, система **III** изучена при 18°. По результатам измерений найдено, что в тройных системах указанного типа встречаются три вида изотерм растворимости: прямые линии (система **II**), кривые с положительным отклонением (система **IV**) и кривые с отрицательным отклонением (системы **I** и **III**). Отклонения изотерм растворимости от прямых линий объяснены диссоциацией ассоциированных молекул компонентов систем на простые молекулы. Ю. З.

См. также: Фазовые переходы 74184, 74201, 74247, 75154, 5323. Термохимия 74572. Термодинамика: кристаллов 4211, 74216—74218, 74222, 74241, 74255, 74511, 75202; морфных тел, жидкостей и газов 74296, 74298, 74487, 74494, 74499, 75135, 75142, 75146, 75151. Равновесия 74180, 74239, 74637, 74648, 74673, 74746, 74747, 75374. Физ.-хим. анализ систем: неорганич. 74547, 74644, 74646; органич. 75134. Приборы и методы 74507, 74509, 75456—75458, 75462

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

74387. Пути развития теории химического процесса (гомогенные реакции). Кондратьев В. Н., Вестн. АН СССР, 1956, № 5, 9—21

74388. Гомогенные реакции и теория их кинетики. Гарвин, Науман (Rate theory and homogeneous reactions. Garvin David, Naumann Robert A.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part II, 570—581 (англ.)

Обзор. Библ. 238 назв. Х. Б.

74389. Термический распад двуокиси азота. Россер, Уайз (Thermal decomposition of nitrogen dioxide. Rosser Willis A., Jr, Wise Henry), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 493—494 (англ.)

Скорость термич. распада NO_2 определялась фотометрически при при 630—1020° K и конц-ии NO_2 10^{-8}—10^{-7} *моль/см*³. Р-ция 2-го порядка по NO_2, константа скорости $k = 10^{12,6} \exp(-26900 / RT)$ *см*³ *моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$. Добавление инертных газов (до давл. 1 *атм*) и увеличение поверхности реакционного сосуда не оказывает влияния на скорость р-ции. Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее при более высоких конц-иях NO_2 и более низких т-рах (Bodenstein M. и др., Z. phys. Chem. 1922, **100**, 68). З. М.

74390. Скорость рекомбинации радикалов. I. Общая теория метода сектора; поправка к скорости рекомбинации метильных радикалов. Шепп (Rate of recombination of radicals. I. A general sector theory; a correction to the methyl radical recombination rate. Shepp Allan,) J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 939—943 (англ.)

Дана общая теория метода вращающегося сектора, учитывающая исчезновение радикалов по р-циям как 1-го, так 2-го порядка. Пересчет данных Кистяковского и сотр. (Gomer R., Kistiakowsky G. B, J. Chem. Phys., 1951, **19**, 85) дает для константы скорости рекомбинации метильных радикалов (125—175°) величину $2,2 \cdot 10^{13}$ *см*³*/моль сек*. Х. Б.

74391. Изучение реакций атомов хлора в газовой фазе. Притчард, Пайк, Тротман-Диккенсон (The study of chlorine atom reactions in the gas phase. Pritchard H. O., Pyke J. B., Trotman-Dickenson A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2629—2633 (англ.)

Р-ция атомов Cl с рядом в-в изучалась при 0—300° путем действия света на смесь Cl_2, исследуемого в-ва (RH) и в-ва R'H (обычно H_2 или CH_4), причем константа скорости k_1' р-ции $Cl + R'H \rightarrow HCl + R'$ известна. Константа скорости k_1 р-ции $Cl + RH \rightarrow HCl + R$ определялась из соотношения $k^1/k_1' = (\lg[RH]_0/]RH]_k / / (\lg [R'H]_0/[R'H]_k$, где индексы «$_0$» и «$_K$» относятся к исходной и конечной смеси. Значения предэкспоненциального множителя A (*моль*$^{-1}$ *см*³ *сек.*) и энергии активации E (*кал/моль*) равны для CH_4 $A \cdot 10^{-14} = 0,26$, $E = 3850$; для CH_3Cl 0,57, 3360; для C_2H_6 1,20, 1000; для C_2H_5Cl 0,46, 1490; для C_3H_8 1,76, 670; для $CH(CH_3)_3$ 1,96, 860; для $C(CH_3)_4$ 1,23, 700; для циклопентана 2,93, 580. Стерич. множитель во всех случаях лежит в пределах 0,1—1. Д. К.

74392. Изотопный обмен водорода в свободных алкильных радикалах. Лавровская Г. К., Мардалейшвили Р. Е., Воеводский В. В. В сб.: Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 40—53

Исследована способность к изотопному обмену свободных алкильных радикалов с D_2 (Воеводский В. В. и др., Докл. АН СССР, 1951, **81**, 251), полученных при взаимодействии атомов Н, вытягиваемых из разрядной трубки, с непредельными углеводородами (C_2H_4, C_3H_6, *изо*-C_4H_8, $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$ и циклогексеном). Разделение продуктов производилось методом низкотемпературной разгонки в глубоком вакууме. Содержание дейтерия в продуктах определялось по упругости пара воды сожжения (РЖХим, 1955, 34001). Р-ции обмена изучались при т-рах от —80 до +400°, общем давл. 0,2—0,4 *мм.* рт. ст. На основании дейтеризации продуктов, полученных из радикалов различного строения, сделан вывод о том, что в радикалах обменивается водород, связанный с углеродом, имеющим свободную валентность. Р-ция обмена идет практически без энергии активации (< 2 *ккал/моль*). Опыты с атомами D свидетельствуют о несущественной их роли в процессе обмена. Глубокая дейтеризация продуктов, образованных при участии первичных *изо*-бутильных и циклогексильных радикалов, объясняется изомеризацией свободных радикалов — миграцией свободной валентности в β-положение. Г. Л.

74393. **Реакции трифторметильных радикалов с пропаном, *н*-бутаном и изобутаном. Аско, Стиси** (The reactions of trifluoromethyl radicals with propane, *н*-butane, and isobutane. Ayscough P. B., Steacie E. W. R.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 2, 103—107 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 61104), определены константы скорости р-ций радикала $\cdot CF_3$ с алканами путем определения кол-в образующихся CF_3H и C_2F_6 при фотолизе смесей алканов с $(CF_3)_2CO$. Для величины $10^{13}K_3/K_2^{1/2}$ ($см^{1/2}$ $молекула^{-1/2}$ $сек^{-1/2}$) при 400° К получены значения: пропан 418, *н*-бутан 631, *изо*-C_4H_{10} 1010. Стерич. фактор и энергия активации (*ккал/моль*) соответственно равны $6\cdot10^{-3}$ 6,5; $2\cdot10^{-3}$ 5,1; $2\cdot10^{-3}$ 4,7. Х. Б.

74394. **Кинетика и механизм распада углеводородов. I. Кинетика и механизм распада бутана при низких давлениях в присутствии изобутилена и пропилена как замедлителей. Степухович А. Д., Чайкин А. М.,** Ж. физ. химии, 1953, **27**, № 12, 1737—1747. Исправление: Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 1, 192

Показано, что распад C_4H_{10} при 1,32 *мм* рт. ст. и 548 и 573° является цепной самотормозящейся р-цией, подчиняющейся ур-нию Динцеса — Фроста. В присутствии *изо*-C_4H_8 и C_3H_6 кинетика р-ции описывается ур-нием, предложенным ранее (РЖХим, 1955, 20791), причем добавки *изо*-C_4H_8 тормозят р-цию сильнее, чем C_3H_6, а с ростом т-ры их действие уменьшается и различие сглаживается. Длина цепи при распаде C_4H_{10} изменяется от 30—70 до 1 при насыщающей конц-ии добавки. Конц-ия радикалов CH_3 оценена в 10^{-9}—10^{-11} *моль/л* в зависимости от конц-ии добавки. А. Р.

74395. **Кинетика термического распада нормального бромистого пропила и бромистого изопропила. Семенов Н. Н., Сергеев Г. Б., Капралова Г. А.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 2, 301—304

По изменению давления в статич. условиях изучена кинетика термич. распада *н*-C_3H_7Br (**I**) и *изо*-C_3H_7Br (**II**). Найдено, что **I** распадается по закону $^3/_2$; (константа скорости $K_1 = 3{,}8\cdot10^9 \exp(-42\,000/RT)$ $сек^{-1}$ $мм^{-1/2}$ / **II** — распадается по первому порядку $k_2 = 5{,}5\cdot10^{12} \exp(-47\,000/RT)$ $сек^{-1}$. Добавки Br_2 и O_2 ускоряют распад **I**. Добавки C_3H_6 уменьшают начальную скорость разложения. На распад **II** C_3H_6 не действует. Методом раздельного калориметрирования (Ковальский А. А., Богоявленская М. А. (Ж. физ. химии, 1946, **20**, 1325) показано, что распад **I** в основном протекает гомогенно. На основании своих опытов авторы делают вывод о цепном характере распада **I**. В случае **II**, по-видимому, возможен мономолекулярный распад на HBr и C_3H_6. Г. С.

74396. **Медленное окисление углеводородов. I. Окисление пропилена. Поляк С. С., Штерн В. Я. II. Окисление пропана. Штерн В. Я.** В сб.: Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., Из-во АН СССР, 1955, 5—36, 37—80.

74397. **Низкотемпературное окисление изобутана. Накопление продуктов реакции и расходование исходных реагентов по ходу реакции. Батен, Гарднер, Ридж** (The low-temperature oxidation of *iso*-butane. The progressive accumulation of products and consumption of reagents. Batten J. J., Gardner H. J., Ridge M. J.), J. Chem., Soc., 1955, Sept., 3029—3036 (англ.)

Окислению при 291° в статич. условиях подвергались смеси 80 *мм* рт. ст. C_4H_{10} + 350 *мм* O_2 и 200 *мм* C_4H_{10} + +100 *мм* O_2. Хим. и полярографич. методами по ходу р-ции определялись конц-ии C_4H_{10}, O_2, CH_4, углеводородов C_2, CO_2, CO, перекисей, CH_3COCH_3, CH_2O, высших альдегидов и к-т. Наблюдавшийся в начале р-ции период индукции сменяется быстрым ростом давления, максим. скорость которого совпадает с максим. скоростью образования высших альдегидов, CH_2O и перекисей. Относительно большие кол-ва CO_2, образующейся во время периода индукции по линейному закону, и падение отношения $\Delta CO_2/\Delta CO$ в период роста давления свидетельствует, по мнению авторов, о различных механизмах этих стадий р-ции. Авторы считают, что во время периода индукции протекает гетерог. цепная неразветвленная р-ция, приводящая к образованию каких-то промежуточных в-в (природа их не установлена), ответственных за дальнейший автокаталитич. характер р-ции. Образование ацетона и CH_4 служит указанием на то, что окислению (с образованием перекиси или пероксирадикала) подвергается третичный атом С. З. М.

74398. **Некоторые соображения о влиянии растворителя на параметры уравнения Аррениуса. Поп, Попович** (Quelques considérations sur l'influence du solvant sur les paramètres de l'équation d'Arrhenius. Pop Mariana, Popovici Stefan), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 22, 2638—2641 (франц.)

Авторы полагают, что предэкспонент α и энергия активации A для одной и той же р-ции, протекающей в различных р-рителях, связаны ур-нием $\ln\alpha = \ln\alpha_0 + aA$ (α и a — константы). Х. Б.

74399. **Сопоставление относительных констант скоростей и констант равновесия по двойной шкале основности. Эдуардс** (Correlation of relative rates and equilibria with a double basicity scale. Edwards John O.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1540—1547 (англ.)

Предложено новое ур-ние, представляющее собой комбинацию шкалы нуклеофильности и шкалы основности для р-ций доноров электронов. Разработана новая шкала нуклеофильности для доноров, основанная на электродных потенциалах. Данные, использованные для проверки ур-ния и шкалы, включают скорости замещения у углерода, кислорода, водорода и серы, константы равновесия для ассоциации комплексных ионов, произведение растворимости и замещения иода и серы. Получены хорошие результаты для большинства случаев. Коротко обсуждены преимущества и следствие двойной шкалы основности для доноров электронов. Г. К.

74400. **Применение принципа стационарных концентраций к автоокислению хлористой меди. Нор** (Applicability of the steady state principle to the autoxidation of cuprous chloride. Nord Hakon), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 3, 438—441 (англ.)

Путем сопоставления строгого решения дифференциального ур-ния $d[O_2]/dt = k_1p_{O_2} - k_{-1}[O_2] - s$ (РЖХим, 1956, 25157), где s — скорость р-ции, идущей с поглощением O_2, с приближенным решением, полученным в предположении стационарной конц-ии O_2 (т. е. при

$d[O_2]/dt = 0$), показано, что метод стационарных конц-ий применим для определения конц-ии O_2 в процессе окисления CuCl. Г. К.

74401. Скорость электронного перехода между ионами закисного и окисного железа в D_2O. Хьюдис, Додсон (Rate of ferrous-ferric exchange in D_2O. Hudis J., Dodson R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 911—913 (англ.)

При постоянной ионной силе р-ра измерялась скорость р-ции электронного перехода между ионами Fe (2+) и Fe (3+) в D_2O в зависимости от конц-ии $HClO_4$. Общая константа скорости линейно зависит от $1/[D^+]$; общая скорость р-ции может быть представлена в виде суммы скоростей р-ций Fe^{2+} с Fe^{3+} и гидролизованным Fe^{3+} (константы скоростей $k_1 = 0,7$ и $k_2 = 765$ *л/моль сек*, соответственно); по сравнению с H_2O k_1 и k_2 уменьшены вдвое (Silverman J., Dodson R. W., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 869). Результаты находятся в согласии с идеей о том, что механизм электронного перехода состоит в переходе атома водорода от гидратированного Fe^{2+} к гидратированному $FeOH^{2+}$. Т. Г.

74402. Кинетический солевой эффект при восстановлении триоксалатокобальти-иона ионом закисного железа. Баррет, Баксендейл (Kinetic salt effect in the reduction of cobaltioxalate ion by ferrous ion. Barrett J., Baxendale J. H.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 2, 210—214 (англ.)

Спектрофотометрическим методом изучалась кинетика р-ции $Fe^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + Co^{2+} + 3C_2O_4^{2-}$ и влияние на величину константы скорости добавок электролитов: $HClO_4$, $KClO_4$, KNO_3, $Mg(ClO_4)_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4, NaCl. Стехиометрия р-ции — 1 : 1 при конц-иях реагентов 10^{-3}—10^{-6} *M*; скорость р-ции пропорциональна конц-иям реагентов. Влияние добавок находится в согласии с правилом Бренстеда до значений ионной силы $4 \cdot 10^{-3}$. Из температурной зависимости константы скорости р-ции в пределах 5,4—20,3° в присутствии $KClO_4$ получено значение бимолекулярной константы скорости р-ции при нулевой ионной силе (экстраполяция): $k_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \exp(-12600/RT)$ *л/моль мин*. Результаты обсуждаются в свете теории сильных электролитов. М. Г.

74403. Кинетика и механизм реакции гидратированных и комплексных ионов закисного железа с гидроперекисями. Рейнолдс (Kinetics and mechanism of reaction of aquo and complex ferrous iron with hydroperoxides. Reynolds Warren Lind), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1739—1740 (англ.)

Изучались р-ции ионов Fe^{2+} (**I**) в водн. р-ре с гидроперекисями: кумола (**II**), *трет*-бутила (**III**), *n*-ментана (**IV**) и перекисью водорода (**V**), комплексов Fe^{2+} с этилендиаминтетраацетат- (**VI**)-, пирофосфат- (**VII**)- и цианид (**VIII**)-ионами с **II**. Скорости р-ций, исключая р-цию **VIII** + **II**, пропорциональны конц-иям реагентов. Получены следующие значения для предэкспонента в *л/моль сек* (первая цифра), энергии активации в *ккал/моль* и pH среды: **I** + **II** $3,5 \cdot 10^8$, 9,97, 0—3; **I** + **III** $9,4 \cdot 10^7$, 9,22, 1,2; **I** + **IV** $1,0 \cdot 10^7$, 7,70, 1,2; **I** + **V** $3,3 \cdot 10^9$, 10,40, 1,2; **II** + **VI** $5,0 \cdot 10^{10}$, 10,40, 3,7 — 10,3; **II** + **VII** $2,0 \cdot 10^8$, 8,16, $2,7 \cdot 10^9$, 8,90, $1,6 \cdot 10^9$, 8,40 соответственно при pH 4,82, 6,78 и 8,80. Основные продукты р-ции **I** + **II** Fe^{3+}, ацетофенон и этан (немного метана, метанола, 2-фенил-2-пропанола и др.), стехиометрия $\approx$ **1 : 1**, что соответствует механизму р-ции: $Fe^{2+} + ROOH \rightarrow Fe^{3+} + RO + OH^-$, $RO \rightarrow C_6H_5COCH_3 + CH_3\cdot$, $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$. Р-ция **VIII** + **II** сложная (ускорение на свету и при уменьшении pH, торможение цианидом); обсуждается возможный механизм р-ции с предварительным вхождением H_2O в координационную сферу; замена H_2O на D_2O в р-ции **I** + **II** изменяет величину константы до $9,3 \cdot 10^8 \exp \times (-10840/RT)$ при pH 1,2. Автор полагает, что, возможно, р-ция Fe (2+) в различных формах с гидроперекисями состоит в переходе не электрона, а атома Н. Т. Г.

74404. Исправление к статье «О высшей перекиси водорода». Пурмаль А. П. Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 10, 1936

К РЖХим 1956, 28735.

74405. Альтернативные механизмы катализированного Fe и Cu-Fe разложения перекиси водорода. Кофоэд (Alternative mechanisms of the Fe- and the Cu—Fe-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Koffoed Jorgen), Acta chem. Scand., 1955, **9**, № 2, 283—292 (англ.)

Предложена схема для катализированного ионами Fe разложения H_2O_2, включающая два цикла: 1) $Fe^{2+} + \dot{F}eO_2H^{2+} \rightleftarrows Fe\dot{F}eO_2H^4$; $FeFeO_2H^{4+} \rightleftarrows \dot{O}\dot{F}eOH^+ + \dot{F}e^{3+}$; $\dot{O}\dot{F}eOH^+ + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + OH^- + H_2O$; 2) $\dot{F}eOH^{2+} + H_2O_2 \rightleftarrows \dot{F}eO_2Haq^{2+} \rightarrow \dot{O}\dot{F}eOH^+ + \dot{O}H + H^+$; $Fe^{3+}aq + \dot{O}H \rightleftarrows \dot{O}\dot{F}eOH^+ + 2H^+$; $Fe^{2+} + Fe\dot{F}eO_2H^{4+} + H_2O \rightarrow 3\dot{F}eOH^{2+}$; $\dot{F}eaq^{+3} \rightleftarrows \dot{F}eOH^{2+} + H^+$. Действие Cu^{2+} при высоких конц-иях объясняется циклом $Cu^+ + H_2O_2 \rightleftarrows CuO_2H_2^+ \rightleftarrows \dot{C}u\dot{O}^+ + H_2O$; $\dot{C}u\dot{O} + H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + O_2 + H_2O$, причем $\dot{C}u\dot{O}^+$ образуется по р-ции $\dot{O}\dot{F}eOH^+ + \dot{C}u^{2+} \rightleftarrows \dot{F}eOH^{2+} + \dot{C}u\dot{O}^+$, а деактивация обусловлена р-цией $Cu^+ + CuO_2H_2^+ \rightarrow 2\dot{C}u^{2+} + 2OH^-$. При малых конц-иях меди следует также учесть р-ции $CuO_2H_2^+ + Fe^{2+} \rightarrow \dot{F}eOH^{2+} + \dot{C}u^{2+} + OH^-$; $Cu^+ + Fe\dot{F}eO_2H^{4+} + H_2O \rightarrow \dot{C}u^{2+} + 2\dot{F}eOH^{2+} + OH^-$. Эта схема учитывает цепной характер процесса и в то же время позволяет описать кинетич. данные (Andersen V. S., Acta chem. scand., 1948, **2**, 1; 1952, **6**, 1090). Д. К.

74406. О катализированном ионами трехвалентного железа разложении перекиси водорода. Кристиансен (On the ferric-ion catalyzed decomposition of hydrogen-peroxide. Christiansen J. A.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 2, 272—276 (англ.)

Автор выражает согласие со схемой катализированного Fe^{2+} разложения H_2O_2 (см. пред. реф.). Так как кислород выделяется полностью из H_2O_2, а гидроксильные комплексы переходных металлов легко обменивают свой О с водой, делается заключение, что комплекс $OFeOH^+$ имеет строение Fe^{2+} O_2H^-. Д. К.

74407. Об изотопном эффекте при окислении формиата перманганатом. Эби, Бузер, Люти (Über Isotopieeffekte bei der Oxydation von Formiat mit Permanganat. Aebi H., Buser W., Lüthi Chr.) Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 944—950 (нем.; рез. англ.)

Определен изотопный эффект (k_H/k_D) р-ции окисления HCOONa и DCOONa при помощи $KMnO_4$ в щел. среде при 1 и 20°; $k_H/k_D = 6$—10. Р. М.

74408. О реакциях между мочевиной и формальдегидом в нейтральных и щелочных растворах. I. Экспериментальное изучение скорости эквимолекулярной реакции. II. Экспериментальное изучение скорости эквимолекулярной реакции между монометилолмочевиной и формальдегидом. III. Экспериментальное изучение скорости гидролиза монометилолмочевины. IV. Экспериментальное изучение скорости гидролиза диметилолмочевины. V. Экспериментальное изучение порядка «эквимолекулярной» реакции между мочевиной и формальдегидом при равных концентрациях реагентов. VI. Экспериментальное изучение энергии активации и теплоты реакции. Ландквист (On the reaction between urea and formaldehyde in neutral and alkaline solutions. I. Experimental studies of the rates of the equimolecular reaction. II. Experimental studies of the rates of the equimolecular

reaction between monomethylol urea and formaldehyde. III. Experimental studies of the rates of hydrolysis of monomethylol urea. IV. Experimental studies of the rates of hydrolysis of dimethylol urea. V. Esperimental studies of the order of the «Equimolecular» reaction between urea and formaldehyde at equal concentrations of the reactants. VI. Experimental studies of the activation energy and the heat of reaction. L a n d q v i s t N i l s), Acta chem. scand., 1955, 9, № 7, 1127—1142, № 9, 1459—1465; 1466—1470; 1471—1476; 1477—1483, 1956, 10, № 2, 244—248 (англ.)

I. Исследована кинетика р-ции $(H_2N)_2CO$ (**I**) + $+HCHO$ (**II**) = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ (**III**), (**I**). Полярографический и сульфитный методы дают сходные результаты, в то время как гидроксиламиновый метод дает заниженные конц-ии **II**. При полярографировании применяют в качестве электролита 0,1 *M* Li_2CO_3, а для подавления максимума волны **II**— желатину (0,12 *г/л*). В буферных (карбонатном, боратном и фосфатном) и небуферных (при pH 6,70) р-рах при соотношении **I** : **II** = 1 : 1 при 20° кажущийся порядок р-ции (1) ~ 1,6. В избытке **I** р-ция следует второму порядку; скорость этой р-ции не зависит от избытка **I** и конц-ий реагентов. Наблюдается кислотно-основный катализ р-ции. Каталитич. эффект. иона OH^- не является простой функцией его активности.

II. Полярографически при 20° исследована кинетика р-ции **III** + **II** = $HOCH_2NHCONHCH_2OH$ (**IV**) (2). Начальные конц-ии **III** не превышали 1 *M*. Р-ция следует второму порядку (если ввести поправку на скорость гидролиза **IV**). Не обнаружено быстрой начальной стадии р-ции (2). Константы скорости р-ции не зависят от конц-ий реагентов. Наблюдается кислотно-основный катализ р-ции; боратный буферный обладает очень низкой каталитич. активностью; каталитич. эффект. иона OH^- не является простой функцией его активности.

III. Кинетика р-ции **III** = **I** + **II** (3) изучалась при 20° полярографически. Р-ция не следует первому порядку; константы скорости первого порядка получены путем экстраполирования к нулевому времени р-ции. Кон-ции реагентов не влияют на константу скорости р-ции. Наблюдается кислотно-основный катализ р-ции; боратный буферный р-р обладает очень низкой каталитич. активностью; каталитич. эффект иона OH^- не является простой функцией его активности. Константа равновесия, рассчитанная из скоростей р-ций (1) и (3) (k_3/k_1), равна 0,037 и не зависит от pH в исследованном интервале 6,70—11,50.

IV. Кинетика р-ции **IV** = **III** + **II** (4) изучалась при 20° полярографически. Р-ция следует первому порядку (если ввести поправку на скорость р-ции (2)). Константа скорости р-ции не зависит от конц-ий реагентов. Наблюдается кислотно-основный катализ р-ции; боратный буфер обладает очень низкой каталитич. активностью; каталитич. эффект иона OH^- не является простой функцией его активности. Константа равновесия р-ции (k_4/k_2) равна 0,11 и не зависит от pH в исследованном интервале 6,70—12,40.

V. Экспериментальные результаты изучения кинетики р-ции (1) при равных начальных конц-иях **I** и **II** анализировались математически в предположении, что происходит только образование **III** и **IV** и что кол-во получающейся **IV** мало. Получена линейная зависимость скорости р-ции от времени в течение первых 85% р-ции. Полученные из наклона кривых константы скорости находятся в хорошем соответствии с величинами, полученными в опытах с избытком **I**. С помощью модифицированного метода Эйлера получена система диференциальных ур-ний, учитывающих все р-ции в системе; зависимость кол-ва «свободного» **II** от времени р-ции, вычисленная из этих ур-ний, находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Эмпирич. уравнение, описывающее ход р-ции, имеет вид: $\lg \lg \{(\mathbf{II})_0/[(\mathbf{II}) - (\mathbf{II})_p]\} = A \lg \lg t + B$, где $(\mathbf{II})_0$ и $(\mathbf{II})_p$ — начальная и равновесная конц-ии **II**, *A* и *B* — эмпирич. константы, *t* — время. С помощью этого ур-ния можно определить также $(\mathbf{II})_p$.

VI. Энергии активации *E* определялись в интервале 20—40°, теплоты р-ций определялись колориметрически. В фосфатном и боратном буферных р-рах при разных pH для р-ций (1) и (2) *E* = 15,4, для р-ций (3) и (4) 20,4 *ккал/моль*; в карбонатном буферном р-ре *E* выше на 1 *ккал/моль*. Теплоты р-ций образования **III** и **IV** по р-циям (1) и (2) одинаковы и составляют 4,9 *ккал/моль*. А. Р.

74409. Кинетика окисления циклогексана пятиокисью азота. Б р а н д (Kinetics of the oxidation of cyclohexane with nitrogen pentoxide. B r a n d J. C. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2703—2707 (англ.)

Кинетика взаимодействия C_6H_{12} с N_2O_5 в среде CCl_4 изучалась при 0—20° по данным хим. и спектроскопич. определения кол-в прореагировавшего C_6H_{12} и образовавшихся $C_6H_{11}NO_2$ и $C_6H_{11}ONO_2$. В продуктах р-ции обнаружены, кроме того, небольшие кол-ва хлорциклогексана и трихлорнитрометана. Образование $C_6H_{11}NO_2$ и $C_6H_{11}ONO_2$ происходит параллельно по одному и тому же закону. Скорость р-ции описывается ур-нием $d[C_6H_{11}ONO_2]/dt = k[C_6H_{12}][N_2O_5]/(m + [N_2O_4]^{1/2})$, где знаменатель правой части учитывает тормозящее действие образующейся в р-ции N_2O_4 ($m = 0{,}016$). Авторы предлагают механизм р-ции, согласно которому радикалы NO_3, образующиеся по р-ции $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$ (1), реагируют с молекулами C_6H_{12}: $C_6H_{12} + NO_3 \rightarrow \rightarrow C_6H_{11} + HONO_2$ (2). Далее $C_6H_{11} + NO_2 \rightarrow C_6H_{11}NO_2$; $C_6H_{11} + NO_2 \rightarrow C_6H_{11}ONO$ (3) ($C_6H_{11}ONO$ быстро окисляется до $C_6H_{11}ONO_2$); $C_6H_{11} + CCl_4 \rightarrow C_6H_{11}Cl + CCl_3$ (4); $CCl_3 + NO_2 \rightarrow CCl_3NO_2$. Таким образом, все радикалы гибнут на NO_2 и р-ция идет нецепным путем. Исходя из предполагаемого механизма р-ции, определены относительные скорости отдельных стадий. Принимая, что константы р-ции (1) равны соответствующим величинам, полученным при пиролизе в газовой фазе, вычислена константа скорости р-ции (2) $k_2 = 10^{13,2} \exp \times \times (-11500/RT)$ *л моль⁻¹ сек⁻¹*. Определены также константы скорости (при 20°) р-ции (3) $2 \cdot 10^8$ *л моль$^{-1}$ сек$^{-1}$* и (4) $8 \cdot 10^4$ *сек$^{-1}$*. З. М.

74410. Кинетика инициированного автоокисления α-пинена. Е р о ф е е в Б. В., Ч и р к о А. И., Уч. зап. Белорус. ун-т, 1955, вып. 24, 3—15

Наиболее активными из 20 изученных инициаторов автоокисления α-пинена (**I**) при 60° являются бутираты и стеараты Mn и Co, некоторая активность присуща каолину, глине, MnO_2 и $KMnO_4$. Зависимость скорости автоокисления **I** от конц-ии инициатора (*u*) описывается ур-нием $W_{макс} = a(u)/[1 + b(u)]$ (*a* и *b* — константы). С увеличением т-ры $W_{макс}$ растет. В качестве первичного продукта окисления **I** в присутствии каолина выделена гидроперекись **I**, строение которой установлено по продуктам ее распада. Авторы считают, что окисление **I** есть цепная р-ция, инициирующей стадией которой является взаимодействие инициирующей добавки (MX) с **I** по р-ции $MX + RH \rightarrow M + XH + R$. З. М.

74411. Кинетика автоокисления Δ³-*п*-ментена. Е р о ф е е в Б. В., Ч и р к о А. И., Уч. зап. Белорус. ун-т, 1955, вып. 24, 16—30

Активность инициаторов окисления Δ^3-*п*-ментена при 60° увеличивается в ряду: ацетат Mn, ацетат Co, стеарат Mn, стеарат Co. Зависимость максим. скорости окисления от конц-ии инициатора такая же, как и в случае α-пинена (см. пред. реф.). С увеличением конц-ии и активности инициатора кол-во образующейся перекиси уменьшается. З. М.

74412. Кинетика автоокисления дипентена. Е р о ф е е в Б. В., Ч и р к о А. И., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1955, вып. 24, 31—47

Максимальная скорость окисления ($W_{макс}$) дипентена при 55° в присутствии стеаратов Co и Mn много больше, чем в присутствии стеаратов Fe, Ni, Cu и Pb. Конечным продуктом р-ции является *dl*-карвон, сбразующийся, по мнению авторов, в результате распада гидроперекиси дипентена. Зависимость $W_{(макс.)}$ от конц-ии инициатора такая же, как и в случае окисления α-пинена и Δ^3-*n*-ментена (РЖХим, 1956, 74410, 74411). В конце процесса скорость окисления становится постоянной, причем величина этой скорости уменьшается с увеличением конц-ии инициатсра (*u*). Авторы делают вывод, что при больших *u* пресбретает существеннсе значение обрыв реакционных цепей на инициатсре. З. М.

74413. О влиянии нейтральных солей на гидролиз сахаров разбавленными кислотами. I. Действие щелочных хлоридов на инверсию тростникового сахара посредством соляной кислоты. Граншан-Шодён (Sur l'influence des sels neutres dans l'hydrolyse des sucres par les acides étendus. I. Action des chlorures alcalins sur l'inversion du saccharose par l'acide chlorhydrique. Grandchamp-Chaudun Andrée, de), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 5, 690—692 (франц.)

Скорость гидролиза тростникового сахара под действием 0,1 н. HCl увеличивается в присутствии KCl, NaCl или LiCl в конц-ии 1 *моль/л*. Все три соли оказывают одинаковое влияние. Резюме автора.

74414. Гидролиз, катализируемый ионообменными смолами. Фодор, Хайош (Ionoserélckkel katalizált hidrolizis. Fodor József, Hajós Zoltán), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1955, **5**, № 4, 545—559 (венг.)

См. РЖХим, 1956, 28544.

74415. Глицериды. IX. Скорость этерификации глицерина и гликоля. X. Механизм реакции между глицерином и стеариновой кислотой. XI. Диацетин в процессе реакции между уксусной кислотой и глицерином и обсуждение образования сложных эфиров глицерина. Накамори (グリセライドの基礎的研究. 第 9 報. グリコールのエステル化及びグリセリンのエステル化の速度. 第 10 報. グリセリンとステアリン酸の反應機構. (第 11 報.) グリセリンと酢酸の反應によるジアセチンについて並にグリセリンのエステル化に關する總括的考察), 中森一誠). 工業化學雜誌, Koге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 2, 95—97, № 3, 166—167, № 4, 248—250 (япон.)

IX. Исследована скорость образования моно- и диэфиров глицерина при р-ции с CH_3COOH при 100°. Этерификация группы OH в β-положении к уже этерифицированной группе, по мнению автора, затруднена.

X. Сделан вывод, что р-ция между глицерином и стеариновой к-той в гетерог. системе протекает не на поверхности раздела, а в слое к-ты и что OH-группы глицерина этерифицируются каждая со своей уд. скоростью.

XI. Проводилось гидрирование смеси ацетина, CH_3COOH и глицерина с помощью H_2SO_4 и в ходе р-ции (12 час.) определялись кол-ва к-ты, глицерина и α-моноацетина. Отсутствие β-моноацетина (I) в продуктах р-ции указывает на то, что образующийся при р-ции между CH_3COOH и глицерином диацетин является только α,α'-диацетином, так как при образовании α, β-диацетина в продуктах р-ции обнаруживался бы и I. Часть VIII см. Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 12, 6715.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8560; № 15, 9716; № 18 10576. Katsuya Jnouye.

74416. Реакции изотопног обмена в жидкой двуокиси серы. III. Катализированный обмен серы между $SOBr_2$ и SO_2. Хербер, Норрис, Хьюстон (Isotopic exchange reactions in liquid sulfur dioxide. III. The catalyzed sulfur exchange between thionyl bromide and sulfur dioxide. Herber Rolfe H., Norris T. H., Huston J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 7 2015—2018 (англ.)

В продолжение ранее опубликованных данных (Сообщение II, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **75**, 3052), указывающих на почти полное отсутствие изотопного обмена в системах SO_2—$SOCl_2$ и SO_2—$SOBr_2$ (избыток SO_2), найдено, что добавление некоторого кол-ва ионов галогенов в системе SO_2—$SOBr_2$ сильно катализирует обмен. Катализ является гомогенным и происходит по формально первому порядку в отношении конц-ии катализатора и по нулевому порядку в отношении конц-ии $SOBr_2$. В качестве катализаторов применяются $(CH_3)_4NBr$, RbBr, RbCl, CsBr, KBr и KCl. Указывается, что р-ция идет через основный катализ галогенид-ионами. М. П.

74417. Кинетика изотопных обменных реакций. Часть 5. Фотохимическая реакция: окись углерода + фосген. Часть 6. Термическая реакция окись углерода + фосген. Странкс (Kinetics of isotopic exchange reactions. Part 5. The photochemical carbon monoxide + phosgene system. Part 6. The thermal carbon monoxide + phosgene system. Stranks D. R.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 4, 514—523, 524—527 (англ.)

5. Изучена кинетика изотопного сбмена фотохим. (λ 2537 A) р-ции $C^{14}O + COCl_2 \rightarrow CO + C^{14}OCl_2$ при т-рах 30—200°, в сбласти различных давлений с целью выяснения причин высоко изотопного эффекта для равновесия указанной р-ции (РЖХим, 1955, 13615). Скорость р-ции обмена определялась как скорость появления активности в фракции $COCl_2$ и уменьшения активности в фракции CO. Мерой скорости р-ции служило время обмена на 50% $t_{1/2}$. Активность продуктов измерялась торцевым счетчиксм и в ионизационной камере. Найдено, что все кинетич. закономерности одинаковы для области низких и высоких давлений: $1/t_{1/2}$ прямо пропорционально интенсивности света I_0 и сбратно пропорционально P_{CO}; $1/\alpha t_{1/2}$ прямо пропорционально P_{COCl_2} (α — поправка на нелинейную зависимость поглощения света молекулами $COCl_2$ от I_0). При изменении т-ры от 30 до 200° скорость обмена увеличивается на 3%. На оснсве полученных кинетич. данных предлагается цепнсй механизм р-ции сбмена с участием первичного радикала COCl. Из предложенного механизма р-ции следует, что равновесный изотопный эффект ε равен $k'_4 K / k_4 K'$, где K и K' — константы равновесия р-ций $COCl \rightleftarrows CO + Cl$ и $C^{14}OCl \rightleftarrows C^{14}O + Cl$, а k_4 и k'_4 — константы скоростей р-ций $COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl$ и $C^{14}CCl + Cl_2 \rightarrow C^{14}OCl_2 + Cl$.

6. Изучалась термич. р-ция изотопного обмена $C^{14}O + CCCl_2 \rightleftarrows CO + C^{14}OCl_2$ при 375° — 500° в пирексовой вакуумной установке. Для предотвращения диссоциации $COCl_2$ при высоких т-рах к реагирующей смеси добавлялся Cl_2 в кол-вах, равных равновесным для диссоциации $COCl_2$ при т-ре р-ции. Активность фракций $C^{14}OCl_2$ и $C^{14}O$ определялась измерением в ионизационной камере и счетчиком соответственно. Увеличение поверхности путем введения в реакционный сосуд пирексовой набивки, добавки O_2 (до 20 *мм* рт. ст.) не влияют на скорость р-ции. При 400° время обмена на 50% $t_{1/2}$ равно 50—360 мин., при 420—450° ~ 10 мин. При $[COCl_2]/CO = const$ и $[Cl_2] = const$ $t_{1/2} = const$. На основании полученных эксперим. данных приводится вероятный механизм р-ции с участием радикала COCl. Изотопный эффект обмена определяется теми же процессами, как и при фотохим. р-ции. Для скорости распада фосгена получено ур-ние $\lg k = -(11440/T) + 13{,}38$. Часть 4 см. РЖХим, 1956, 46396. Р. К.

74418. Электрофильные реакции замещения. V. Кинетика иодолиза. Куйвила, Вильямс (Electrophilic displacement reactions. V. Kinetics et the iodinolysis of *p*-methoxybenzeneboronic acid. Kuivila

Henry G., Williams Robert M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 10, 2679—2682 (англ.)

Скорость р-ции между J_2 и *n*-метоксифенилборной к-той пропорциональна произведению конц-ий реагентов при постоянных конц-иях J^- и H^+. Изменение конц-ий J^- и H^+ приводит к обратной зависимости кажущейся константы скорости. Р-ция не подвержена катализу обобщенными к-тами и основаниями. Некоторые комплексообразующие реагенты и NaF действуют как специфич. катализаторы р-ции. Полученные результаты согласуются с механизмом, согласно которому определяющей стадией процесса является р-ция J_2 с борат-анионом, содержащим 4-ковалентно связанный бор. Часть IV. См. РЖХим, 1956, 15635.

Резюме авторов

74419. Кинетика катализированного фтористым водородом алкилирования толуола *трет*-бутилхлоридом. Гау, Саймонс (Kinetics of the hydrogen fluoride catalyzed alkylation of toluene by *t*-butyl chloride. Gow A. S., Jr, Simons J. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 52—56 (англ.)

Изучена кинетика катализированного HF алкилирования толуола *трет*-бутилхлоридом (**I**) при т-рах 15—35° и давлении HF 390—500 *мм* рт. ст. Кинетика процесса описывается ур-нием $t = a + b\lg(P_\infty - P) + c\lg[d - (P_\infty - P)]$, где P, P_∞ — текущее и конечное давление в системе, растущее по ходу р-ции в силу образования HCl, a, b, c, d — параметры. В некоторых случаях наблюдается начальное ускорение р-ции. Р-ция первого порядка по обоим реагентам и имеет высокий порядок по HF. Добавки $C(CH_3)_3COOH$, CF_3CCOH и воды ускоряют р-цию. Более сильным промотором является фторпиридин. CF_3COOAg не обладает промотирующим действием. HCl сильно тормозит процесс. По мнению авторов, большая часть **I** реагирует обратимо с HF, давая *трет*-бутилфторид и алкилирующий толуол. Это предположение позволяет объяснить наблюдаемую кинетику процесса. Д. К.

74420. Кинетическое изучение реакций этилениминов с замещенными бензойными кислотами. Пауэрс (A kinetic study of the reactions of ethylenimines with substituted benzoic acids. Powers Donald Howard Jr), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 8, 1314 (англ.)

Скорости р-ции *n*-нитробензойной (**I**), *n*-бромбензойной, бензойной (**II**), *n*-метилбензойной и *n*-метоксибензойной к-т с 2-этилэтиленимином (**III**) и 2,2-диметилэтиленимином (**IV**) в диоксане измерялись путем кондуктометрич. определения конц-ии к-ты по ходу р-ции. Р-ция первого порядка по обоим реагентам. Для **III** и **IV** ρ-функция Хаммета +1,66 и +1,50, что, по мнению автора, указывает на определяющую роль перехода протона в изучаемом процессе. Энергия и энтропия активации р-ции **III** с **I** 17,0 *ккал/моль* и —25 *кал/град*; с **II** 16,8 и —19. Р-ция **II** с *n*-нитробензоатом 2-этилэтилениминия идет несколько быстрее, чем р-ция **II** с **III**. Д. К.

74421. Кинетика образования четвертичных соединений. I. Некоторые производные пиридина в тетраметиленсульфоне. Колман, Фьюосс (Quaternization kinetics. I. Some pyridine derivatives in tetramethylene sulfone. Coleman Bernard D., Fuoss Raymond M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5472—5476 (англ.)

Кинетика образования четвертичных соединений пиридина (**I**), 4-пиколина (**II**), 4-изопропилпиридина (**III**) и поли-4-винилпиридина (**IV**) с *н*-бутилбромидом (**V**) изучалась в тетраметиленсульфоне (**VI**) при 25—75° потенциометрич. титрованием. Показано, что в **VI** происходит образование лишь следов окрашенных соединений в результате р-ции четвертичной соли с 4-метильной группой свободного основания. Бромид N-метил-4-пиколиния (т. пл. 140°) получен при кипячении с обратным холодильником смеси **II** и **V** в 95%-ном спирте. Приведены УФ-спектры **II**, 4-этилпиридина, **III**, 4-винилпиридина, **IV**, бромида 4-метил-N-метилпиридиния и бромида 4-метил-N-*н*-бутилпиридиния. Р-ции **I**, **II**, **III** и **IV** с **V** следуют второму порядку; не обнаружено обратимости р-ций. Энергия активации равна 15,6—16,0 *ккал/моль*, энтропия активации равна около —30 энтр. ед. Для **I**, **II** и **III** константа скорости постоянна по ходу р-ции, для **IV** не зависит от мол. веса полимера и уменьшается по ходу р-ции. А. Р.

74422. Энергия активации распада нитроцеллюлозы и точка взрыва. Ватанабэ (硝酸纖維素分解の活性化エネルギーと發火點の意義について.渡邊貞良), 工業化學雜誌, Kоrё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 625—627 (япон.)

Для р-ции распада нитроцеллюлозы (**I**) выведено ур-ние, в котором $1/T$ пропорционально $\lg t$ (T — абс. т-ра р-ции, t — продолжительность распада), согласующееся с эксперим. данными. Энергия активации (U) распада **I**, найденная при помощи этого ур-ния, равна 27 *ккал* на 1 моль ONO_2 для образцов **I**, содержащих 11,81% N. Скорость распада **I** пропорциональна $k(1 + 5tU/RT)\exp(-U/RT)$ (k — константа). Сделано заключение, что стабильная **I** взрывает, когда скорость распада достигает 1,5—3,0 вес. % в 1 мин.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 10, 7449. К. J.

74423. Инфракрасные спектры испускания многостадийных углеводородных пламен. Уорк (Infrared emission spectra of multistage hydrocarbon flames. Wark Kenneth Jr) Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1821 (англ.)

На приборе с двукратным прохождением луча с призмами из NaCl и LiF получены спектры испускания пламен. Сравнение с данными по молекулярным спектрам поглощения показывает, что среди промежуточных продуктов возможны альдегиды, к-ты, перекиси, ненасыщ. соединения, спирты, CO, CO_2 и H_2O. Полосы испускания значительно меняются в зависимости от рода горючего. Р. В.

74424. Скорости горения в водородо-воздушных пламенах. Бурвассер, Пиз (Burning velocities of hydrogen-air flames. Burwasser Herman, Pease Robert N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5806—5808 (англ.)

Скорости горения (S) водородо-воздушных смесей определялись по теневой фотографии конуса пламени (см. РЖХим, 1956, 6429, докл. 36). Полученные значения S выше данных Яна (Der Zundvorgang in Gasgemischen, Jahn G., Berlin, Oldenburg, 1934). Максим. величина S, определенная экспериментально, соответствует смеси с 42% H_2, тогда как максим. S, вычисленная по ф-ле диффузионной теории (Tanford G., Pease R. N., J. Chem. Phys., 1947, 15, 861), соответствует 29% H_2, а максим. температуропроводность — 55% H_2. На основании этого авторы делают вывод о недостаточности как простого варианта диффузионной теории, так и тепловой теории распространения пламени. А. С.

74425. Распространение пламени в смесях, содержащих закись азота в качестве окислителя. Ван-Вонтергем, Ван-Тиггелен (Flame propagation in gaseous mixtures containing nitrous-oxide as oxidant. Van Wonterghem J., Van Tiggelen A.) Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 11-12, 780—797 (англ.; рез. франц.)

Энергия активации E в пламенах с N_2O в качестве окислителя, определявшаяся описанным ранее способом (РЖХим, 1956, 64519), составляет: для H_2 28,5; CO (сухой < 0,2% H_2) 28.5; C_2H_2 40; NH_3 66 *ккал/моль*, что выше соответствующих значений для пламен с O_2. Для всех пламен выполняется соотношение $V_0 s (M/T)^{1/2} = k\lambda_0$, где M — средний мол. вес, λ_0 — средний путь пробега, s — расстояние между конусами шлирен и свечения, T — средняя т-ра в зоне пламени. Определенные отсюда M составляют: для CO ~ 23, для других горючих 17. А. С.

74426. По поводу одного уравнения кинетики реакций твердых веществ. Маркевич С. В., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 3, 688—690

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 39065. Х. Б.

74427. Ответ Б. В. Ерофееву на замечания к статье «Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел». Павлюченко М. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 5, 1169—1172

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 42688. А. Ш.

74428. Диффузия и окисление металлов. Симнад (Diffusion and oxidation of metals. Simnad M. T.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 3, part II, 586—601 (англ.)

Обзор эксперим. и теоретич. работ по самодиффузии, диффузии с образованием хим. соединений, поверхностной диффузии и окислению металлов и сплавов. Библ. 271 назв. А. Х.

74429. Окисление металлов. Эванс (The oxidation of metals. Evans U. R.), Revs Pure and Appl. Chem., 1955, 5, № 1, 1—21 (англ.)

Обзор теоретич. и эксперим. работ по окислению металлов, с разбором выводов кинетич. ур-ний при различных предположениях о лимитирующей стадии процесса и с рассмотрением соответствующего опытного материала. Библ. 64 назв. О. К.

74430. О диффузии атомов меди и кислорода при образовании меднозакисного слоя. Андриевский А. И., Мищенко М. Т., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 2, 430—435

Микроскопическое изучение шлифов Cu-стержней и пластин, подвергавшихся окислению, показывает, что ниже 1020° на границе Cu — Cu_2O образуется так называемый приконтактный слой Cu_2O, находящийся в особом «разрыхленном» состоянии; рост кристаллов Cu_2O происходит на внутренней поверхности слоя Cu_2O, граничащей с материнской Cu; в сильно окисленных образцах наблюдаются трещины и разрывы. Выше 1020° приконтактного слоя не образуется, рост Cu_2O происходит с наружной поверхности слоя Cu_2O, причем внутри образцов Cu образуются полости. Предположено, что в процессе окисления Cu ниже 1020° скорость диффузии атомов O к меди через слой Cu_2O больше скорости встречной диффузии атомов Cu, а выше 1020° наблюдаются обратные соотношения. О. К.

74431. О механизме окисления меди в воздушной среде при высокой температуре. Андриевский А. И., Мищенко М. Т., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 10, 1683—1688

В согласии с литературными данными микроскопич. исследования авторов показали, что при окислении Cu в воздушной среде при т-ре > 1000° не имеет места ориентирующее действие структуры исходной Cu на решетку граничащего с ней слоя Cu_2O толщиной ⩾ 0,1 *мм*. В предварительно прокатанной Cu-пластинке после длительной выдержки при 1020° наступает укрупнение кристалликов Cu, а также увеличение размеров включений Cu_2O и концентрирование последних в промежутках между кристалликами Cu. Авторы считают, что отдельные монокристаллики на границе Cu/Cu_2O возникают при окислении вследствие ухода металла из межкристаллич. промежутков. После 8—10 час. от начала окисления Cu на воздухе при 1050—1060° в отдельных местах как внутренних, так и на поверхности Cu обнаруживаются пустые полости различных размеров и формы, образующиеся в результате локального плавления металла. Понижение т-ры плавления в изучаемом случае авторы относят за счет сосредоточения чужеродных хим. элементов (примесей) на границе Cu_2O/Cu. М. Г.

74432. Изучение закиси меди, образовавшейся при 410° и давлениях воздуха от 0,5 до 75 *мм* рт. ст. Диксит, Агаше (Study of cuprous oxide formed at 410° at pressures of air between 0.5 and 75 mm Hg. Dixit K. R., Agasche V. V.), Z. Naturforcsch., 1956, 11a, № 1, 41—45 (англ.)

Электронографическим методом показано, что при окислении Cu при 410° и давлении вохдуха 0,5—75 *мм* рт. ст. образуется только Cu_2O. В первые моменты окисления установлено наличие двух гранецентрированных конфигураций, соответствующих Cu и Cu_2O с размерами ячейки 3,6 и 4,26 А. С увеличением времени окисления кольца, соответствующие Cu, исчезают, а кольца, соответствующие Cu_2O, усиливаются. Достигнув толщины < 1 *мм*, пленка Cu_2O отщепляется, обнажая чистую Cu. При давл. < 5 *мм* рт. ст. можно получить более толстую пленку, состоящую из двух слоев разной ориентации. Кинетика роста пленки толщиной 0,2—0,9 *мм* описывается ур-нием $W^2 = At$, где W — вес Cu_2O, A — константа, t — время. При толщине 0,9 *мм* на кинетич. кривых обнаружен излом. Образованные пленки Cu_2O не обладают ни заметным электрич. сопротивлением, ни выпрямляющими свойствами. О. К.

74433. Процессы переноса и поверхностные реакции при горении графитизированных углей. Росберг, Викке (Transportvorgänge und Oberflächenreaktionen bei der Verbrennung graphitischen Kohlenstoffs. Rossberg M., Wicke E.), Chem. -Ingr.-Techn., 1956, 28, № 3, 181—189 (нем.; рез. англ., франц.)

В струе воздуха или смесей O_2/N_2 другого состава при давл. 26—416 *мм* рт. ст. и т-рах 520—1420° изучена скорость горения двух прессованных трубчатых образцов спектрально чистых графитизированных углей со средними радиусами пор $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ *см* и внутренними поверхностями 2,5 и 0,8 $м^2/г$. По длине и по радиусу внутри угольных трубок изучено распределение конц-ии газов. При 520—650° скорость горения определяется гетерог. хим. р-цией на поверхности, энергия активации $E = 49{,}5$ *ккал/моль*, вся поверхность внутренних пор участвует в р-ции. Выше 700° скорость процесса определяется внутренней диффузией, эффективная константа скорости падает с ростом парц. давления O_2, а E падает до ~ 25—30 *ккал/моль*. Выше 900° температурный коэфф. еще понижается и при 1300—1400° почти равен нулю. Контролирующей стадией при этом является диффузия через газовую пленку к внешней поверхности. Доказано, что в изученных условиях наблюдается ламинарное течение газа. О. К.

74434. К теории катализа на металлических контактах. Мадьяр (Megjegyzések a fémkatalízis elméletéhez. Magyar Miklós). Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 1, 1—3 (венг.; рез. англ.)

Исходя из предположения, что на металлич. катализаторах (К) хемосорбция происходит со стабилизацией радикалов, автор подразделяет металлич. К на стабилизирующие водород, т. е. обладающие четным числом электронов (к этой группе принадлежат и К, стабилизирующие азот), и на стабилизирующие кислород, т. е. обладающие нечетным числом электронов. Рассматриваются также К, стабилизирующие CO и органич. радикалы. Отравление К автор объясняет с помощью того же механизма. Предложена классификация ионных К по Косселю.

Резюме автора.

74435. Кинетика последовательной гетерогенной реакции первого порядка в потоке. Панченков Г. М., Третьякова В. С., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 3, 500—507 (рез. англ.)

Дан вывод ур-ний кинетики последовательной гетерог. каталитич. р-ции 1-го порядка, состоящей из n стадий, протекающей в потоке. Рассмотрен частный случай р-ции, состоящей из двух стадий. См. также РЖХим, 1956, 53973. А. Ш.

74436. Новый метод разграничения физической и химической адсорбции на окисных катализаторах-полупроводниках. Елович С. Ю., Марголис Л. Я., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 1, 112—114

При —78; —11; 0° и 20° исследовано влияние адсорбции O_3, CO_2, C_2H_6, C_6H_6 и паров H_2O на электропроводность различных образцов MnO_2 (σ). Адсорбция всех этих газов при т-рах не ниже —13° вызывает изменения σ, что, по мнению авторов, указывает на хим. тип адсорбции. Физ. адсорбция CO при —78° не приводит к изменению σ. На основании этих опытов сделан вывод, что измерения σ полупроводниковых адсорбентов и катализаторов дают возможность судить о природе адсорбционного процесса. О. К.

74437. Электронографическое исследование промоторов в твердых катализаторах. Ямагути (Prüfung der Promotoren in festen Katalysatoren mit Hilfe der Elektronenbeugung. Yamaguchi Shigeto), Z. phys. Chem. (BDR), 1956, **7**, № 1-2, 115—118 (нем.)

Структуры восстановленнойCu(**I**), промотированной MgO, и смешанного катализатора синтеза метанола $ZnCr_2O_4$—ZnO (**II**) изучены путем диффракции электронов при 50—150 *кв*, т. е. с длинами волн λ 0,0302—0,0512 А. С ростом λ линии MgO в промотированной **I** усиливаются, а линии Cu ослабляются, линии ZnO в **II** ослабляются, а линии $ZnCr_2O_4$ усиливаются. Сделан вывод, что в промотированной **I** MgO распределена на поверхности, а в **II** ZnO заключена внутри зерна $ZnCr_2O_4$. О. К.

74438. *Железный катализатор для получения жидкого параводорода.* Уэйцел, Парк (Iron catalyst for production of liquid para-hydrogen. Weitzel D. H., Park O. E.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 1, 57—58 (англ.)

В связи с потерями при хранении нормального жидкого H_2, происходящими из-за спонтанных экзотермич. орто-пара-переходов, был испытан ряд катализаторов, пригодных для превращения жидкого H_2 в жидкий пара-H_2. Наиболее активным катализатором является гель гидроокиси Fe, полученный осаждением NaOH из р-ра $FeCl_3$ с последующей промывкой и активацией воздухом при 140°. Этот катализатор в 40 раз активнее, чем Cr_2O_3, нанесенная на Al_2O_3, и позволяет получать 95—97%-ный жидкий пара-H_2. Активность катализаторов возрастает с уменьшением размера частиц. О. К.

74439. Термическая активация и дезактивация адсорбционных платиновых катализаторов при разложении перекиси водорода. Стрельникова Ж. В., Лопаткин А. А., Лебедев В. П., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 639—644 (рез. англ.)

Установлен экстремальный характер зависимости каталитич. активности (КА) Pt — SiO_2-катализаторов (К) от т-ры прокаливания (T). Для К со степенями заполнения носителя (α) 0,0178 и 0,035 кривые зависимости КА от T при разложении H_2O_2 имеют 7 максимумов в интервале 300—700°. Для К с $\alpha = 0{,}0054$ имеется 2 максимума КА в интервале 300—500°, а при $T = 700°$ КА этого К в >3 раза превышает его КА при 350°. Установлена тенденция к сдвигу в сторону более высоких T максимумов КА по T при уменьшении α. Авторы считают, что в изученном случае экстремальный характер зависимости КА от T обусловлен теми же причинами, что и аналогичная зависимость, установленная ранее для Pt-черни (РЖХим, 1956, 53982), а расширение области характерных максимумов и минимумов у К по сравнению с Pt-чернью объясняют стабилизирующим действием носителя. Наблюденный при $T > 500°$ значительный рост КА при $\alpha = 0{,}0054$, по мнению авторов, объясняется аномальными отклонениями КА, характерными для К с очень малыми α. М. С.

74440. Избирательность каталитического окисления непредельных углеводородов. Марголис Л. Я., Рогинский С. З., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 3, 281—286

Проведенное при 220° на Ag окисление чистого C_2H_4 (**I**), а также смесей C_2H_4, меченного C^{14}, с окисью этилена (**II**), ацетальдегидом (**III**) или формальдегидом (**IV**) показало, что скорость образования **II** в присутствии **III** или **IV** несколько увеличивается, а скорость образования CO_2 уменьшается. Отсюда сделан вывод, что альдегиды не могут быть главными промежуточными продуктами при образовании CO_2 из **I** на Ag. Изучение окисления **I**, меченного C^{14}, в смеси с **II** или с **III** на V_2O_5 при 400° показало, что скорость образования CO_2 не изменяется от присутствия **III** в смеси и подавляется в присутствии **II**; скорость образования CO усиливается в присутствии **II** и **III**, но одновременно усиливается образование CO из **III**. В продуктах окисления чистых **I** и C_3H_6 на V_2O_5 не обнаружены **II** и окись пропилена. CO в условиях опыта не окисляется в CO_2. Сделан вывод, что **II** и **III** не могут быть главными промежуточными продуктами при образовании CO и CO_2 на V_2O_5. Предложена схема каталитич. окисления углеводородов на металлич. и окисных катализаторах мягкого окисления с параллельным образованием альдегидов, к-т, CO, CO_2 и окисей олефинов через промежуточные лабильные продукты. О. К.

74441. Химические реакции между двуокисью углерода и водородом. I. Гетерогенная каталитическая реакция в электрическом разряде (предварительное сообщение). Кумэ, Имото (炭酸ガスと水素との反應. 第1報. (予報). 電場内に於ける不均一觸媒反應について. 久米泰三, 井本立也), 德島大學工學部研究報告, Токусима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Scient. Papers Fac. Engng Tokushima Univ., 1955, № 6, 26—28 (япон.; рез. англ.)

В тлеющем разряде при разрядном напряжении 5600—6800 *в* изучена р-ция CO_2 с H_2 в присутствии различных катализаторов ($MgCO_3$, MgO и $CaCO_3$). Наиболее активным оказался $MgCO_3$. А. Ш.

74442. О каталитическом окислении некоторых углеродсодержащих газов. Пикон (Sur l'oxydation catalytique de quelques gaz carbonés. Picon M.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 369—370 (франц.)

Осаждением перманганата К сернокислым марганцем в присутствии H_2SO_4 был получен препарат непромотированной MnO_2 состава $\sim 3\,MnO_2 \cdot Mn_2O_3 + 1{,}1\%\ CO_2 + 2{,}35\%\ H_2O$, отличающийся высокой каталитич. активностью и стабильностью действия; при т-рах выше 0° CO полностью окислялась на нем уже при содержании в воздухе 1 : 1 300 000. Окисление C_2H_4 проходит на 15—25% при конц-иях в воздухе до 1 : 325 000. Полнота и скорость р-ции окисления C_2H_2, в отличие от обычных случаев, тем выше, чем меньше конц-ия. Описан прибор, позволяющий производить с помощью MnO_2 очистку воздуха от следов CO и C_2H_2 В. В.

74443. Каталитическое окисление этилена на серебре. I. Медленные процессы на поверхности катализатора. II. Кинетика окисления C_2H_4. III. Кинетика окисления окиси этилена. IV. Механизм реакции. Ожеховский, Мак-Кормак (The silver catalyzed oxidation of ethylene. I. Slow processes on the catalyst surface. II. Kinetics of C_2H_4 oxidation. III. Kinetics of ethylene oxide oxidation. IV. Reaction mechanism. Orzechowski A., MacCormack K. E.), Canad. J. Chem. 1954, 32, № 4, 388—398, 415—431, 432—442, 443—451 (англ.)

I. Показано, что измеренная в стандартных условиях активность Ag-катализаторов при окислении C_2H_4 или C_2H_4O зависит от т-ры и состава реакционной смеси в предыдущих опытах. Это объясняется авторами медленным установлением равновесия при адсорбции атомов O и образованием поверхностных продуктов окисления.

II. В струевой установке изучена кинетика окисления C_2H_4 кислородом на Ag-катализаторе. Пользуясь N_2 как разбавителем, авторы при постоянном давл. 1 *атм* варьировали конц-ию O_2 от 9,9 до 79,0%, а конц-ию C_2H_4 —от 2,35 до 9,40%. Время контакта изменялось от 0,05 до 1 сек. Измерения проводились при 234 и 274°.

III. В струевой установке при 274° изучена кинетика окисления C_2H_4O кислородом на Ag-катализаторе при постоянном давл. 1 *атм*. Конц-ии O_2 варьировали в преде-

лах, указанных в сообщении II, конц-ии C_2H_4O — от 2,35 до 9,4%. Время контакта изменялось от 0,06 до 0,25 сек. Показано, что C_2H_4O окисляется без предварительной диссоциации на C_2H_4 и O_2 и что скорость окисления C_2H_4O не определяется скоростью изомеризации C_2H_4O в ацетальдегид.

IV. Предложены механизмы каталитич. окисления C_2H_4 и C_2H_4O кислородом на Ag-катализаторе. Предположено, что при окислении C_2H_4 как образование C_2H_4O, так и образование CO_2 идет через взаимодействие газовых молекул C_2H_4 с адсорбированными атомами O; образующаяся адсорбированная C_2H_4O либо десорбируется, либо изомеризуется в ацетальдегид, быстро окисляющийся в CO_2 и H_2O. По мнению авторов, гетерог. окисление C_2H_4O происходит при взаимодействии молекулы C_2H_4O из газовой фазы с адсорбированным атомом O; образующийся промежуточный продукт (вероятно, формальдегид) быстро окисляется до CO_2 и H_2O. Выведены выражения для начальных скоростей окисления C_2H_4 и C_2H_4O в зависимости от парц. давлений компонентов реакционной смеси, хорошо соответствующие полученным эксперим. данным. А. Ш.

74444. Взаимодействие окислов металлов со спиртами. III. Окислы марганца — изопропиловый и другие спирты. Комаров В. А., Тимофеева Н. П., Морошкина Т. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 393—398

При 290—450° изучено разложение изопропилового спирта (**I**) на Mn, MnO, Mn_2O_3 и β-MnO_2 и разложение C_2H_5OH (**II**), C_4H_9OH (**III**) и $C_5H_{11}OH$ (**IV**) на β-MnO_2. Энергия активации (*E*) разложения **I** на Mn 21,8; на MnO 15,1; на Mn_2O_3 15,0; на MnO_2 12,2 *ккал/моль*. Т-ры начала р-ции на Mn 342°; в свежей MnO 290°, на работавшей MnO 332°; на Mn_2O_3 308°; на MnO_2 до работы 308°, после работы 340°. Mn и его окислы являются сравнительно малоактивными, преимущественно дегидрирующими катализаторами по отношению к **I**; степень дегидратации **I** над Mn больше, чем над его окислами, и растет в ряду MnO, Mn_2O_3, MnO_2; MnO_2 и Mn_2O_3, за время р-ции восстанавливаются до окисла, приближающегося по составу к $MnO_{1,2}$ — $MnO_{1,4}$. С ростом т-ры дегидратирующие свойства Mn понижаются, а окислов Mn — повышаются. В начале р-ции, наряду с H_2 и C_3H_6O, образуется значительное кол-во CO_2 за счет частичного окисления **I**. На β-MnO_2 **II**, **III**, **IV** претерпевают в основном дегидрирование; *E* разложения **II** 13,3; **III** 15,0; **IV** 26,0 *ккал/моль*. Соответствующие т-ры начала р-ции 340°, 360° и 380°. См. также РЖХим, 1955, 217. О. К.

74445. Энергии связей и гетерогенный катализ. Баландин А. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 1, 85—88

На основе новых таблиц энергий связи между атомами в хим. соединениях (Cottrell T. L. The strengths of chemical bonds. London, 1954; Huggins M. L., РЖХим, 1954, 28434) уточнены вычисленные ранее автором (Ж. общ. химии, 1942, **12**, 338) величины Q_{ANi} энергий связи Ni-катализатора с атомами реагирующих в-в (A). Для A = C, N, O, S, H, Cl, Br, F, C= величины Q_{ANi} равны, соответственно 6, 18, 48,5, 42, 55, 67, 54, 98, 19 *ккал/моль*. С помощью вычисленных значений Q_{ANi} рассчитана последовательность протекания различных р-ций на Ni-катализаторе, согласующаяся, как указывает автор, с опытом. Отмечено, что полученные значения Q_{ANi} в некоторых случаях меньше найденных из термохим. данных, что, по мнению автора, представляет принципиальный интерес. С. К.

74446. Контактное окисление технического фенантрена кислородом воздуха. Спасский С. С., Михайлова М. А., Токарев А. В., Тарасов А. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 447—458

Окисление фенантрена при 435—540° изучено на плавленой V_2O_5, нанесенной на Al_2O_3 или на металлич. Al; на $Sn(VO_3)_2$; на $TiO(VO_3)_2$ и на соли 13 $(NH_4)_2 \cdot 0,2P_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot 34WO_3 \cdot 86H_2O$. Наибольшей каталитич. активностью обладает плавленая V_2O_5. При изучении контактного окисления чистых антрацена и карбазола на V_2O_5 установлено, что антрацен окисляется до фталевого ангидрида и антрахинона, а карбазол — до CO_2 и H_2O. При окислении технич. 79%-ного фенантрена, содержащего 12,8% антрацена и 6,2% карбазола, оптимальными условиями окисления являются: т-ра 460—480°, объемная скорость 10—12 тыс. объемов паровоздушной смеси на 1 объем V_2O_5 в 1 час, нагрузка 100—120 *г* фенантрена на 1 *л* V_2O_5 в 1 час. Для поддержания постоянной активности V_2O_5 необходима продувка его воздухом. Максим. выход кислых продуктов при окислении этой смеси 73,8% от теоретич.; при окислении 72%-ного фенантрена, содержащего 16,6% антрацена и 6,9% карбазола, 82,9% от теоретич. Продукты окисления легко разделяются на обогащенный фталевый ангидрид и антрахинон с удовлетворительными выходами. О. К.

74447. Превращения *н*-пропил- и изопропилбензола на никельглиноземном катализаторе в условиях повышенных температур и давлений водорода. Шуйкин Н. И., Бердникова Н. Г., Егоров Ю. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 43—49

Изучены превращения *н*-пропилбензола (**I**) и изопропилбензола (**II**) в присутствии H_2 на Ni-катализаторах, нанесенных на окись алюминия (10—30% Ni), в проточной системе при т-рах 350—465° и давлениях H_2 25 и 50 *атм*. С повышением содержания Ni степень превращения увеличивается, достигая ~ 98%. **I** превращается в **II**, в бензол, циклогексан, толуол, этилбензолы, другие диалкилбензолы. **II** превращается в метилциклопентан, циклогексан, гексаны, гептаны, толуол, ксилолы, другие ди- и триалкилбензолы и пятичленные цикланы, а также в **I**. Преобладающей р-цией является деалкилирование **II**; параллельно идут р-ции гидрирования бензольного ядра и, по мнению авторов, сжатия шестичленного цикла в пятичленный с последующим его гидрогенолизом. Авторы считают, что образование ди- и триалкилбензолов происходит за счет взаимодействия бензольного ядра с метиленовыми радикалами, получающимися при распаде цикланов. С. К.

74448. Катализ комплексообразующими анионами. Кинетика активации монтмориллонитовых глин. Пактер (Catalysis by complexing anions. The kinetics of the activation of montmorillonite clays. Packter A.), Chemistry and Industry, 1955, № 43, 1384—1385 (англ.)

Степень активации монтмориллонитов (**I**) к-тами связана со степенью экстракции Al_2O_3 и Fe_2O_3 из решетки **I** р-ром к-ты. При нагревании до 100° 5% взвесей монтмориллонито-кальциевых глин (**II**) в присутствии H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 или лимонной к-ты установлено, что скорость экстракции следует мономолекулярному закону $dx/dt = -kx$ (где *x* — кол-во неэкстрагированных окислов в %) при экстракции от 0 до 80% полного кол-ва окислов. Константа скорости (*k*) возрастает с увеличением кон-ции к-ты; в случае H_2SO_4 *k* достигает максимума ($1,92 \cdot 10^{-4}$ $сек^{-1}$) при конц-ии 12 н. Это связано, по мнению автора, с растворением сульфата в виде комплексного аниона $[Al(HSO_4)_6]^{3-}$. При нагревании **II** в р-ре (к-та + анион к-ты) увеличение конц-ии анионов, при неизменной конц-ии H^+, тоже вызывает увеличение *k*, однако в меньшей степени, чем это наблюдалось при увеличении H^+. Г. К.

74449. Органический катализ с помощью ионообменников. Глена (Catalyse organique par échangeurs d'ions. Glenat R.), Chimie et industrie, 1956, **75**, № 2, 292—298 (франц.; рез. англ., исп.)

Дается краткая характеристика ионообменивающих смол различных марок с примерами применения их в качестве катализаторов р-ций этерификации, омыления, гидролиза, альдольной и кротоновой конденсации, образования простых эфиров и ацеталей, дегидратации спир-

тов, гидратации непредельных углеводородов и др. Библ. 61 назв. В. В.

74450. **Кинетика синтеза сложных метиловых эфиров из олефинов, окиси углерода и метанола. Эрколи, Аванци, Моретти** (Cinetica della sintesi di esteri metalici da olefine, ossido di carbonio e metanolo. Ercoli R., Avanzi M., Moretti G.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 11, 865—871 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучена р-ция образования метилового эфира гексагидробензойной к-ты (**I**) и метиляля гексагидробензойного альдегида (**II**) из циклогексена (**III**), метанола (**IV**) и CO (**V**) в присутствии дикобальтоктакарбонила (**VI**) в интервале давл. 40—390 *атм*, т-рах 165—175° при различных соотношениях **III** : **IV**. При постоянных т-ре (165°) и молярном соотношении **IV**:**III**=7,43 р-ция образования **I** приближенно нулевого порядка по **III** и 1-го порядка по **IV**. В интервале 40—370 *атм* максим. скорость р-ции достигается при 60—90 *атм*. Скорость р-ции прямо пропорциональна корню квадратному из конц-ии **VI**. Образованию **II** способствует низкое молекулярное соотношение **IV** : **III**, низкое давление **V**, большая конц-ия **VI** и высокая т-ра р-ции. Эксперим. данные сопоставлены с результатами, полученными с гексеном-1 и 2-этилгексеном-1, на основании чего предположено, что определяющей стадией р-ции образования **I** является расщепление **IV** под действием **VI** по ур-нию: $[Co_2(CO)_7] + CH_3OH \rightarrow HCo(CO)_4 + CH_3OCo(CO)_3$. См. также РЖХим, 1956, 3466. В. Щ.

74451 К. **Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Франк-Каменецкий** (Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. Frank-Kamenetskiĭ D. A. Transl. Princeton Univ. press, 1955, 370 pp., ill., 6 doll.) (англ.)

74452 К. **Химическая термодинамика. Кинетика и катализ газовых реакций. Эрдёш** (Chemickà thermodynamika. Kinetika a katalysa plynnych reakci. Erdös Emerich. Praha, SNTL, 1955, 189 s., il., 15 Kčs.) (чеш.)

74453 Д. **Энергии диссоциации связей в органических молекулах и их использование в химической кинетике. Веденеев В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1956

74454 Д. **Изотопный обмен серы между дисульфидами и меркаптанами. Васильева В. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

74455 Д. **Каталитические свойства β-нафтохинонсульфокислоты. Ле-Блан** (Katalytische Eigenshaften der β-Naphthochinonsulfosäuren. Le Blanc Hans. Diss., Phil. F., Rostock, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1081 (нем.)

74456 Д. **Восстановление двуокисей титана и кремния гидридом кальция. Изучение взаимодействий между этими окислами и силицидами кальция. Бичара** (La r duction du bioxyde de titane et de la silice par l'hydrure de calcium. Étude des réactions entre ces oxydes et les siliciures de calcium. Bichara Michel. Autroréf. thèse doct. Sci. Phys., Fac. Sci. Univ. Paris, 1956), Ann. Univ. Paris, 1956, **26**, № 1, 113—114 (франц.)

См. также: Гетерогенный катализ: органич. 74787, 74840, 74852, 74877, 74892, 74894, 74966. Топохимия 74349, 75515, 76905. Катализаторы 74565, 75503, 75973, 75974, 75977—75981, 76061, 76895, 76896. Адсорбция 74566.

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

74457. **Физическая химия. Кондзуми, Имамура** (物理化學.小泉正夫,今村昌), 化學, Кагаку, 1955, **10**, № 1, 15—17 (япон.)

Фотохимия альдегидов и кетонов. Обзор за 1953 г. Э. Б.

74458. **Реакция циклогексана с атомами ртути-6 ($^3P_1$). Бек, Нибс, Ганнинг** (Reaction of cyclohexane with mercury-6 ($^3P_1$) atoms. Beck P. W., Kniebes D. V., J. Ginning H. E.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 4, 672—677 (англ.)

Исследовалось фотосенсибилизированное $Hg = 6(^3P_1)$ разложение циклогексана (**I**) при 29°. Основными продуктами р-ции являются H_2, дициклогексил и циклогексен (**II**). При продолжительном облучении появляются продукты с 24 атомами C. Квантовый выход несколько растет с давлением и при 90 *мм* рт. ст. составляет по расходу **I** 0,83, по H_2 и **II** 0,40 и 0,03. Масс-спектральным анализом не обнаружено гексана, додекана и *н*-гексилциклогексана, что указывает на устойчивость циклогексанового кольца в условиях опыта. По мнению авторов, механизм процесса таков: $Hg = 6(^3P_1) + C_6H_{12} \rightarrow Hg = 6(^1S_0) + C_6H_{11} + H$; $H + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11} + H_2$; $C_6H_{11} + C_6H_{11} \rightarrow C_6H_{12} + C_6H_{10}$ или $C_{12}H_{22}$, причем рекомбинация вдвое более вероятна, чем диспропорционирование. Д. К.

74459. **Фотолиз уксусного ангидрида. Бурвассер, Тейлор** (Photolysis of acetic anhydride. Burwasser Herman, Taylor H. Austin). J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2295—2299 (англ.)

Фотолиз уксусного ангидрида (**I**) под действием Hg-лампы среднего давления изучался при 60—160°. Анализировались газообразные продукты р-ции. CO и C_2H_6 образуются с равной скоростью, CO_2 образуется со скоростью в 2 раза большей. При 60° скорость образования CO имеет небольшой индукционный период. Образуются также небольшие кол-ва CH_4. Используя ацетон как актинометр, авторы нашли квантовые выхода: CO_2 2, CO и C_2H_6 1. Распад **I** фотосенсибилизируется ацетоном. Масс-спектральный анализ жидкого остатка при 160° показал отсутствие ацетона, биацетила, метилацетата, ацетилацетона и ацетонилацетона. Осколок с массой 57, интенсивность которого увеличивается с продолжительностью р-ции, образуется в кол-ве, достаточном для сведения материального баланса. Автор считает, что первичным процессом является образование возбужденной молекулы **I**, которая затем распадается, давая CH_3 и CH_3COOCO. Молекула **I** может реагировать с CH_3 или CH_3CO, давая CO_2 и остаток. Автор предполагает, что осколки с массой 57 могут образовываться в результате разложения продуктов конденсации в ионном источнике масс-спектрометра. А. Р.

74460. **Фотокатализированная перекисью водорода реакция между водородом и кислородом. Волман** (Hydrogen peroxide photocatalyzed reaction of hydrogen and oxygen. Volman David H.), J. Chem. Phys. 1955, **23**, № 12, 2458—2459 (англ.)

Газовые смеси, содержащие 0,5 *мм* рт. ст. перекиси водорода (**I**), подвергались в проточной системе действию УФ-света с λ 2537 A. В смеси 0,5 *атм* O_2 и 0,5 *атм* N_2 кол-во образовавшейся воды равно кол-ву разложившейся **I** ($2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/мин). В смеси 0,5 *атм* O_2 и 0,5 *атм* H_2 кол-во образовавшейся H_2O в 9 раз больше кол-ва разложившейся **I** ($0,4 \cdot 10^{-6}$ моль/мин). В случае фотолиза в отсутствие H_2 каждый образующийся радикал OH дает молекулу воды: $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$; $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$; $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$, если не учитывать р-цию $OH + OH \rightarrow H_2O_2$. В присутствии H_2 протекают также р-ции $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ и $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$. Скорость фоторазложения смеси **I** (0,5 *мм* рт. ст.) и N_2 (1 *атм*) в условиях действия света с λ 1849 A в ~3 раза больше скорости фоторазложения под действием света с λ 2537 A, что согласуется с коэфф. поглощения. И. В.

74461. **Химическое и фотохимическое исследование 6,8-тиоктовой кислоты и 1,2-дитиолана (триметилендисульфида). Уитни, Калвин** (Chemical and photochemical studies on 6,8-thioctic acid and 1,2-dithiolane (trimethylene disulfide). Whitney R. B., Cal-

vin Melvin), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1750—1756 (англ.)

Спиртовые р-ры 6,8-тиоктовой к-ты и триметилендисульфида подвергались монохроматич. облучению с λ 3130 и 3650 A. Измерялись квантовые выходы р-ций с разрывом дисульфидной связи. При различных конц-иях исходных в-в и р-рителя, интенсивностях света, длинах волны и кислотности квантовый выход р-ции разрыва связи S—S близок к единице. А. Р.

74462. **О фотохимическом разложении соединений мезогемин-IX-поли-DL-(фенилаланинглютаминовой) кислоты с окисью углерода. Брозер, Лауч** (Zur photochemischen Spaltung der Kohlenoxydverbindung der Mesohämin-IX-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure). Broser W., Lautsch W.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 18, 513—514 (нем.)

Фотохимическое расщепление (λ 405 *mμ*) соединения мезогемин-IX-поли-DL-(фенилаланин-глютаминовой к-ты) (мол. в. 17800), взятой в качестве модели оксидазы, с окисью углерода происходит с квантовым выходом ~1 подобно железосодержащим ферментам. А. П.

74463. **Измерение абсолютных квантовых выходов флуоресценции. Мельюиш** (The measurement of absolute quantum efficiencies of fluorescence. Melhuish W. H.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1955, **837**, № 2, 142—149 (англ.)

Получены следующие значения выходов флуоресценции для бесконечно разб. р-ра: антрацен (**I**) в C_6H_6 0,26; **I** в C_6H_{14} 0,44; в парафине 0,36; 9,10-ди-CH_3-антрацен в C_6H_6 0,81; 9,10-ди-$(CH)_2COO^-$-антрацен в 0,1 н. NaOH 1,00; перилен в C_6H_6 0,98; антраниловая к-та в C_6H_6 0,59; акридон в C_2H_5OH 0,87. Х. Б.

74464. **Изучение тушения органических фосфоров. II. Като** (Studies on the quenching of organic phosphors. II. Kato Shunji), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 155—166 (англ.)

Измерены начальные интенсивности фосфоресценции ($I_ф$) и среднее время затухания (τ) адсорбатов трипафлавина на фильтровальной бумаге в вакууме. Аппаратура состоит из фосфороскопа, фотоэлектронного умножителя, усилителя и электромагнитного осциллографа. Кривые затухания фосфоресценции при +10° строго экспоненциальны и τ не зависит от интенсивности возбуждения. Интенсивность фосфоресценции пропорциональна интенсивности возбуждающего света. Увеличение т-ры (10—25°) мало влияет на $I_ф$, в то время как затухание при этом значительно ускоряется; вычисленная отсюда энергия активации равна для различных образцов 3—6 *ккал/моль*. Обнаружено концентрационное тушение фосфоресценции. τ Фосфора при увеличении конц-ии трипафлавина (10^{-6}—15, $3 \cdot 10^{-6}$ *M*) уменьшается от 0,5 до 0,32 сек $I_ф$ при изменении конц-ии в тех же пределах сначала растет из-за увеличения поглощения, достигает максимума при конц-ии $2 \cdot 10^{-6}$ *M*, а затем линейно спадает с конц-ией. Спектры поглощения трипафлавина в целлофане изменяются с ростом конц-ии от $2 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ *M*, что указывает на наличие агрегации. Указывается, что фосфоресценция трипафлавина на фильтровальной бумаге удовлетворительно объясняется представлением о трех условиях (часть I, РЖХим, 1956, 61110). Для объяснения концентрационного тушения выдвигаются два предположения: 1) агрегация (нефлуоресцирующие полимеры) и 2) взаимодействие возбужденной в синглетном или триплетном состоянии и невозбужденной молекулы. В. Е.

74465. **Абсолютное эталонирование ферросульфатного дозиметра. Мягкие рентгеновские лучи энергии 10 и 8 *кэв*. Коттен, Лефор** (Étalonnage absolu du dosimètre au sulfate ferreux. Rayons X mous de 10 et 8 KéV. Cottin M., Lefort M.), J. chim. phys. et phys. chim biol., 1956, **53**, № 3, 267—273 (франц.)

Определен выход радиационно-химического окисления $5 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ра соли Мора в 0,1 н. H_2SO_4 при действии мягких рентгеновских лучей. Доза определялась ионизационной камерой (Rogozinski A., J. radiol. et electroradiol. 1935, **19**, 693). Работа образования пары ионов принята равной 34 *эв*. Выход окисления Fe(2+) для лучей, полученных от рентгеновской трубки с Mo-антикатодом (средняя энергия лучей 10 *экв*), равен 14,15±0,60, а для лучей, полученных от трубки с Cu-антикатодом (средняя энергия 8 *кэв*), 13,40±0,60 на 100 *эв* поглощенной энергии. Л. Б.

74466. **Радиолиз смесей четыреххлористый углерод-спирт. Ханнерс** (Radiolysis of carbon tetrachloride-alcohol mixtures. Hannerz K.), Research, 1956, **9**, № 1, S1—S3 (англ.)

При действии ионизирующего излучения (γ-излучение Co^{60}, мощность дозы 2800 рентген/час) на смеси органич. соединений с CCl_4 образуется HCl. Радиационно-химические выходы в смесях, содержащих 50 об. % CCl_4, равны: *н*-гексан 20; ацетон 18; уксусноэтиловый эфир 33; CH_3OH 61; C_2H_5OH 620; C_2H_5OH с добавкой 0,01% гидрохинона 50; C_2H_5OH, не содержащий кислорода, 370; *н*-C_3H_7OH 730; *изо*-C_3H_7OH 1810; *н*-C_4H_9OH 390; *изо*-C_4H_9OH 530; *втор*-C_4H_9OH 1250; *трет*-C_4H_9OH 17; $(C_2H_5)_2O$ 350. Предложена схема р-ций для объяснения цепного характера процесса. Образующиеся из CCl_4 атомы Cl отрывают атомы H от молекул спирта. Возникающие радикалы взаимодействуют с CCl_4, образующиеся радикалы CCl_3 продолжают цепную р-цию. Несмотря на большую чувствительность р-ции, допускающую колориметрич. определения доз ~5 рентген, использование системы для дозиметрич. целей исключено вследствие недостаточной стабильности и чувствительности к примесям. И. В.

74467. **Тиоктовая-S_2^{35} кислота: синтез и радиационное разложение. Адамс** (Tioctic-S_2^{35} acid: synthesis and radiation decomposition. Adams Patricia T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5357—5359 (англ.)

Используя дибензилмеркаптооктановую к-ту в качестве промежуточного продукта (РЖХим, 1956, 32639), автор синтезировал препараты тиоктовой-S_2^{35} к-ты (**I**) низкой (1 *μ кюри/мг*) и высокой (~200 *μ кюри/мг*) уд. активности. Последние препараты получить в кристаллич. виде не удается, так как **I** испытывает саморазложение под действием излучения S^{35}. Облучение γ-лучами Co^{60} приводит к разложению кристаллической **I** и ее р-ров в гексане с радиационно-химическим выходом разложения $G \approx 10$. Для $5,5 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ра **I** в спирте $G = 5,4$; для $5,7 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ра **I** в 10%-ном бензоле и 90%-ного гексана $G = 1,8$. *G* кристаллической **I** равен 15,3 (при действии электронов 4,3 *Мэв*). Собственное излучение **I** моделировалось растворением **I** в гексане, меченном C^{14} (уд. активность 90 *μ кюри/мл*); для $4,9 \cdot 10^{-3}$ *M* р-ра **I** $G = 31$. Если принять *G* саморазложения равным 30, для препарата высокой уд. активности, дающего $3 \cdot 10^{16}$ *эв/мг* в 1 сутки, то скорость разложения составит 0,3% в сутки. Уменьшение скорости разложения **I** может быть достигнуто в р-рах, содержащих бензол. И. В.

74468. **Исследование действия рентгеновских лучей на водные растворы нуклеиновых кислот и некоторых нуклеотидов. Даниэлс, Сколс, Уэйсс** (Studies on the action of X-rays on aqueous solutions of nucleic acids and some nucleotides. Daniels M., Scholes G., Weiss J.), Experientia, 1955, **11**, № 6, 219—221 (англ.; рез. нем.)

При действии рентгеновских лучей (200 *кв*, доза 7100 рентген, интенсивность 1185 рентген/мин) на 0,1%-ные водн. р-ры ДНК в присутствии O_2 наблюдается заметное падение относительной вязкости с резко выраженным эффектом последействия; при облучении в вакууме последействие гораздо слабее и полностью устраняется при добавлении после облучения 0,1 *M* NaCl. При облучении р-ров рибонуклеотидов дозой 35 000 рентген наблюдается значитель-

ное последействие (как и в предыдущих опытах, в течение десятков часов) в отщеплении неорганич. фосфата, причем этот эффект зависит от т-ры и pH р-ров. Авторы объясняют полученные результаты образованием лабильных углеродно-фосфорных связей в полинуклеотидной цепи при облучении. А. П.

74469. Влияние ионизирующей радиации на холинхлорид и его аналоги. Леммон, Парсонс, Чин (Effects of ionizing radiation on choline chloride and its analogs. Lemmon Richard M., Parsons Margaret A., Chin Doris M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4139—4142 (англ.)

При действии пучка электронов (2—4 *Мэв*) и γ-лучей (1,2 *Мэв*) на холинхлорид (**I**) и шесть его аналогов (холинидид, ацетилхолинхлорид и др.) в виде сухих кристаллов выход р-ции *G* составляет для **I** при e^--радиации 20, а при γ-радиации 170, тогда как для большинства других соединений *G* лежит в пределах 2—5. Аномально высокие значения *G* для **I**, который является наиболее радиочувствительным в твердом состоянии органич. в-вом, известным в настоящее время, объясняются авторами радикальной цепной р-цией, развитие которой облегчается особенностями кристаллич. структуры **I**. А. П.

74470. Исследование химических реакций между азотом и водородом в тихом разряде. II. Судзуки, Миядзаки, Такахаси (無聲放電による窒素. 水素ガス反應に關する研究.第 2 報.鈴木桃太郎,宮崎正藏,高橋サク), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 1, 32—35 (япон.)

Дополнительные замечания к части I (РЖХим, 1956, 64620).

74471. Остаточная диссоциация гексафторида серы в коронном разряде. Торберн (Permanent Dissociation of sulphur hexafluoride in corona discharges. Thorburn Robert), Nature, 1955, **175**, № 4453, 423—424 (англ.)

При помощи масс-спектрометра определено относительное содержание ионов SF_5^+, SF_4^+, SF_3^+, SF_2^+, F^+, в SF_6, подвергнутых действию коронного разряда; сила тока изменялась от 10 до 60 *μа*; длительность воздействия разряда 15 мин.—2 часа. Обнаружено сильное возрастание содержания ионов F^+, что доказывает существование молекулярной диссоциации, сопровождающей разряд и протекающей с большой скоростью. Л. Б.

74472. Топография открытого изображения. Шоппер, Магун, Браун (Topography of the latent image. Schopper E., Magun S., Braun W.), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 122—127 (англ.)

Продолжены исследования (Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 338; Sci. et inds photogr., 1952, **23**, 19; Z. wiss. Photogr., 1952, **47**, 27) действия двойных экспозиций с целью раздельного изучения свойств поверхностного и глубинного скрытого изображения (СИ). Глубинное СИ проявлялось после обработки 0,2%-ным р-ром CrO_3 поверхностным проявителем с добавкой $Na_2S_2O_3$. Получены «характеристич. поверхности» эффекта Гершеля (ЭГ) в зависимости от интенсивности и времени засветки светом λ=8000 А, подтверждающие существование аддитивного ЭГ в ядерных эмульсиях и субтрактивного ЭГ в световых эмульсиях. Аддитивный ЭГ связан с поверхностным СИ, так как глубинное проявление вызывает субтрактивный ЭГ. В результате регрессии СИ под действием паров H_2O_2 значительно увеличивается аддитивность ЭГ. При разбавлении ядерной эмульсии NT2a желатиной аддитивный ЭГ сильно уменьшается, что, по мнению авторов, связано с изменением поверхностной структуры зерен. Изучение влияния сенсибилизации Hg и десенсибилизации пинакриптолом желтым на эффект Клайдена показывает, что первая уменьшает, а вторая увеличивает фотографич. действие добавочной засветки. Результаты объясняются либо разной дисперсностью СИ в ядерных и световых эмульсиях, либо различным распределением СИ по глубине зерна. Ю. М.

74473. Локализация и природа скрытого изображения, образованного различным излучением в нескольких типах эмульсий. Кюэ, Шмитт (The localization and nature of the latent image produced by different types of radiation in several types of emulsion. Cüer P., Schmitt R.), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 128—134 (англ.)

Исследовано влияние эффекта Гершеля (ЭГ), паров H_2O_2 и обработки хромовой к-той на скрытое изображение (СИ) от α-,γ-,β- и светового излучения, полученное в различных ядерных и световых эмульсиях. H_2O_2 разрушает СИ на ядерных эмульсиях с усилением действия в ряду: свет, γ, β и α. СИ световых эмульсий стабильно. 0,2%-ный р-р CrO_3 полностью разрушает световое СИ ядерных эмульсий. ЭГ не наблюдается для СИ от α-частиц и ослабляет световое СИ ядерных эмульсий. На влажных эмульсиях ЭГ может усиливать СИ от α-частиц и ослаблять световое СИ. По мнению авторов, полученные результаты объясняются не различиями в топографии СИ, образованного светом и ионизующими частицами, а изменениями дисперсности СИ, зависящей от рода излучения, подтверждая тем самым выводы предыдущей работы (Cüer P., Sci. et inds photogr., 1950, **21**, 161). Ю. М.

74474. Влияние давления на чувствительность фотоэмульсии. Ванек (Vliv tlaku na citlivost fotografické emulse. Waniek Ludvík), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 1, 17—26 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 3, 246—255 (рез. нем.)

Статическое давление (1500—3000 *кг/см²*) и эквивалентный ему удар оказывают одинаковое влияние на чувствительность фотоэмульсии. Чувствительность уменьшается, если давление прилагать к неэкспонированной эмульсии и увеличивается, если экспозиция предшествует давлению. Эффект десенсибилизации возрастает по мере сокращения времени экспозиции. Только скользящее давление вызывает почернение фотоэмульсии. Это поверхностный эффект, возрастающий с увеличением давления и не зависящий от порядка проведения операций: скользящее давление — экспозиция. Д. Т.

74475. Влияние давления на фотографические свойства эмульсий во влажном и сухом состоянии. Эггерт, Цюнд (The influence of pressure on the photographic properties of emulsions in the wet and dry states. Eggert J., Zünd E.), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 141—144 (англ.)

Для выяснения влияния дефектов решетки кристалла галоидного Ag на образование скрытого изображения несозревшую фотоэмульсию размалывали в шаровой мельнице различное время, определяли светочувствительность *S* (по $D = 0,1$ над вуалью) и оценивали порог спектральной чувствительности S_λ. При размалывании не наблюдается ни увеличения *S*, ни смещения порога S_λ в длинноволновую область, но заметно возрастает вуаль. Сделан вывод, что размалывание не создает достаточно большого давления. В других опытах сухой эмульсионный слой подвергали давл. до 10^4 *кГ/см²*, а затем экспонировали синим и красным светом за ступенчатым клином. Давление десенсибилизирует AgBr-эмульсии сильнее, чем AgCl-эмульсии, и в обоих случаях увеличивает вуаль. Эффект одинаков при засветке как синим, так и красным светом. AgBr — AgJ-эмульсия также десенсибилизируется под действием давления при засветке синим светом, но проявленная плотность при засветке красным светом заметно возрастает, что указывает на смещение порога спектральной чувствительности в красную область. Ю. М.

74476. Некоторые опыты по влиянию давления на фотографические эмульсии. Браун, Насхоль

(Some experiments on pressure effects in photographic emulsions. Braun E. A., Nahshol D.), Bull. Res. Council. Israel., 1955, 4, № 4, 394—395 (англ.)

Давление 500 $кГ/см^2$, оказываемое на фотопленку во время экспонирования, уменьшает проявленную оптич. плотность D, соответствующую поверхностному скрытому изображению (ПСИ), и увеличивает плотность, соответствующую внутреннему скрытому изображению (ВСИ). При этом сумма $D_{(пси)}+D_{(вси)}$ не изменяется и зависит только от экспозиции, а отношение $D_{(пси)}/D_{(вси)}$ зависит от давления, но не от экспозиции. Автор считает, что под действием давления увеличивается конц-ия дислокаций, служащих внутренними центрами конденсации фотолитич. Ag. А. Х.

74477. О действии некоторых химических сенсибилизаторов в качестве «антизамедлителей» или «ускорителей физического созревания». О-Яма (On the action of some chemical sensitizers as «antiretarders» or «physical ripening accelerators». Oh-Yama Yasushi), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 37—42 (англ.)

С помощью нефелометрич. метода исследовано влияние желатины, аммиака, серусодержащих замедлителя (6-оксо-2-тио-4-метилтетрагидропирамидин) и сенсибилизаторов (тиозинамин, тиосульфат, роданин и N-алкилтион) на физ. созревание. Активности добавок сравнивали по кривым зависимости максим. мутности от логарифма конц-ии в-ва. Характерной особенностью поведения желатин является зависимость активности от типа желатины и большой диапазон эффективных конц-ий. Производные тиомочевины и роданина с длинной алифатич. цепью близки по своему действию к активным в-вам желатины. Серусодержащие сенсибилизаторы в разной степени увеличивают мутность эмульсии и действуют в меньшем диапазоне конц-ий, чем желатина. Не обнаружено влияния NH_3 и замедлителей на рост зерен. Высказано предположение, что серусодержащие сенсибилизаторы являются только моделью активных в-в желатины, которые, по мнению автора, относятся к высокомолекулярным соединениям. Ю. М.

74478. Механизм оптической сенсибилизации. Миз (The mechanism of optical sensitizing. Mees C. E. Kenneth), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 7—12 (англ.)

Рассмотрены основные стадии оптич. сенсибилизации: адсорбция красителя, поглощение света и электронные переходы, а также пространственная структура молекул красителей. Предложен механизм суперсенсибилизации. Молекула суперсенсибилизатора является нарушением в слое адсорбированного красителя-сенсибилизатора и повышает эффективность переноса энергии в решетку галоидного Ag вследствие уменьшения скорости распространения экситонов в местах этих нарушений. Ю. М.

74479. Исследования по оптической сенсибилизации фотографических эмульсий. IV. Влияние условий введения красителя в эмульсию на спектральное распределение его сенсибилизирующего действия. V. Связь между спектральным распределением светочувствительности и светопоглощения сенсибилизированных фотографических слоев. Гороховский Ю. Н., Ожерельева Е. И., Успехи науч. фотографии. Т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1955, 110—118; 119—128

IV. Методом энергетич. спектральной сенситометрии (Гороховский Ю. Н., Труды ГОИ, 1941, 14, 321) исследовано влияние условий введения сенсибилизаторов (хиноцианиновые и карбоцианиновые красители) в эмульсию на спектральное распределение добавочной светочувствительности S_λ. При сенсибилизации купанием увеличение времени купания снижает собственную S_λ и увеличивает добавочную S_λ до некоторого оптимума, после которого она уменьшается вследствие продолжающейся десенсибилизации в области собственной S_λ. Время купания влияет также на спектральное распределение добавочной S_λ. Изменения конц-ии красителя в р-ре или изменения отношения спирт : вода в сенсибилизирующей ванне дают такие же семейства кривых S_λ, что и в случае изменения времени купания. Сенсибилизация путем введения красителя в расплавленную эмульсию перед поливом дает такой же результат, как купание. При увеличении среднего мол. веса твердой фазы ($AgCl \rightarrow AgCl/AgBr \rightarrow AgBr \rightarrow AgBr/AgJ$) сенсибилизирующее действие, оцениваемое по разности значений $\lg S_\lambda$ в максимумах собственной и добавочной S_λ при оптимальной кон-ции красителя, повышается, а спектральное распределение добавочной S_λ не изменяется. Высказано предположение, что спектральное распределение добавочной S_λ является чувствительным индикатором строения адсорбционного слоя красителя на кристаллах. Адсорбционное поле кристалла по мере протекания адсорбции во все большей мере видоизменяет те агрегатные формы красителя, которые адсорбировались из р-ра.

V. Проведено сравнительное исследование спектрального распределения коэфф. светопоглощения α_λ ($\alpha_\lambda = 1-\rho_\lambda$), где ρ_λ — коэфф. отражения, измеренный спектрофотометрически) и светочувствительности S_λ диапозитивных слоев, сенсибилизированных различными карбоцианиновыми красителями путем купания (10 сек.—1000 мин). Для каждого из красителей спектральное положение полосы сенсибилизации и полосы поглощения адсорбированного красителя одинаково, однако форма кривых α_λ, λ и S_λ, λ различна. Сдвиг полосы сенсибилизации относительно полосы поглощения красителя в р-ре приписан изменению оптич. свойств красителя при его адсорбции. Различие форм кривых объяснено сосуществованием различных физ.-хим. состояний адсорбированного красителя с различными квантовыми выходами сенсибилизации. Относительный эффект сенсибилизации ($\Delta \lg S_\lambda = \lg S_\lambda - \lg S_{450}$) сначала быстро возрастает с увеличением α_λ, но при $\alpha_\lambda > 0.5$—$0{,}6$ этот рост значительно замедляется. Авторы объясняют это тем, что при малых α_λ общее поглощение определяется поглощением каждого слабо окрашенного кристалла, а при больших α_λ проявляется экранирующее действие вышележащих сильно окрашенных кристаллов и действие света ограничивается поверхностью слоя. Это предположение подтверждается ростом монохроматич. коэфф. контрастности в области добавочной чувствительности с увеличением α_λ при малых α_λ и их падением при больших α_λ (т. е. больших временах купания) и постоянство этих коэфф. в области собственной чувствительности. Эти явления аналогичны описанным ранее для области собственного поглощения (Брейдо И. И., Гороховский Ю. Н., Докл. АН СССР, 1949, 65, 633). А. Х.

74480. Исследование замедлителей вуалеобразования. Камеяма (Studies on fog inhibitors. Kameyama Naoto), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 42—46 (англ.)

На 11 образцах желатин, отличавшихся по исходному сырью и способу изготовления, определяли т-ры плавления и студенения, прочность студня, вязкость, содержание S по Фейглю и кол-во замедлителей (З) по нефелометрич. методу Штейгмана. Кожевенные желатины имеют повышенное содержание З. по сравнению с желатинами, изготовленными из костей. Увеличение продолжительности золки (1—3 недели) повышает содержание З. Из большого кол-ва изученных синтетич. в-в заметным замедляющим действием обладают: 3-аллил-5-изобутил-2-тиогидантоин, 2,6-меркапто- 4 -метилпирамидин, 2-меркапто- 4 -метилти-

азол, 2-тио-3-бензил-4-метилтиазол, 2-аминотиазоло-(4′, 5′, 4,5)-апоцинхонидин и продукты распада пенициллина. Ю. М.

74481. **Гидратация-енолизация хиноидного состояния и фотографическое проявление. Лю-Валле** (The hydration-enolization of the quinoid state and photographic development. L u - V a l l e J. E.), Photogr. Engng, 1954, **5**, № 4, 273—275 (англ.)

Автор, ссылаясь на свои неопубликованные работы, утверждает, что при проявлении фотослоя органич. проявляющими в-вами всегда в той или иной степени происходит р-ция гидратации-енолизации окисленного (хиноидного) состояния проявляющего в-ва, в результате чего образуется гидрат-енолат последнего. При помощи этой р-ции объяснены некоторые фотографич. эффекты, в том числе: инфекционное проявление, увеличение светочувствительности в результате добавления гидразина к проявителю и в результате обработки экспонированных фотоматериалов H_2O_2, противовуалирующее действие бензотриазола и других органич. в-в, десенсибилизирующее действие сенсибилизирующих красителей, супераддитивное проявление смесями проявляющих в-в. Эксперим. доказательства не приведены. В. Ш.

См. также: Фотохимия 74826, 74906, 75160, 75162. Радиац. химия 75156, 75177. Др. вопр. 74808, 75176

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

74482. **«Самосогласованная» теория сильных электролитов. С е н - Г у п т а** (A «self consistent» theory for strong electrolytes. S e n G u p t a R a n j i t), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 5, 266—268 (англ.)

Известно, что попытка более точного решения ур-ния Пуассона — Больцмана $\nabla^{2\alpha}\overline{\psi}(r) = 4\pi / DV \Sigma_\beta z_\beta |e| \exp \times$ $\times [-z_\beta |e| ^\alpha\overline{\psi}(r)/kT]$ (1) не приводят к самосогласованным результатам, так как лежащие в его основе допущения $^\alpha\overline{\rho}(r) = 1 / V\Sigma_\beta |e| \exp[-w_{\alpha\beta} / kT]$ (2) и $w_{\alpha\beta} = z_\alpha |e| ^\beta\overline{\psi} =$ $= z_\beta |e| ^\alpha\overline{\psi} = w_{\beta\alpha}$ (3) не совместимы за исключением некоторых предельных случаев, где $^\alpha\overline{\psi}(r)$ — средний электростатич. потенциал на расстоянии r от центра иона α; $^\alpha\overline{\rho}(r)$ — средняя плотность электростатич. заряда на расстоянии r от центра иона α; z_α и z_β — валентности ионов α и β, $w_{\alpha\beta}$ — работа для перевода некот. иона β из бесконечности на расстояние r от иона α. Автор применил вместо (3) $w_{\alpha\beta} = \rho^\beta_\alpha\overline{\psi} = \rho^\alpha_\beta\overline{\psi} = w_{\beta\alpha}$ (4) и вместо (1) $\nabla^2_\beta w_{\alpha\beta} = -4\pi / DV\Sigma_\alpha z^2_\alpha |e|^2 \exp[-w_{\alpha\beta} / kT]$ (5), где ∇^2_β — оператор Лапласа с расстояниями, измеренными от иона β. Соотношение (5) согласуется с постулатами (2) и (4), $w_{\alpha\beta}$ подчиняется соотношению интегрируемости, т. е теория является самосогласованной. Л. К.

74483. **О замечаниях Викке и Эйгена и о возражении Шлёгля относительно нашей работы «Исследование влияния конечных размеров ионов и т. д.». Х ю к к е л ь, К р а ф т** (Notiz zu der Bemerkung von Wicke und Eigen und der Erwiderung von Schlögl betreffend unsere Arbeit «Untersuchungen über den Einfluß der endlichen Ionengrößen usw.» H ü c k e l E r i c h, K r a f f t G ü n t h e r), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **5**, № 5-6, 305—311 (нем.)

Рассмотрены возражения Эйгена и Викке (РЖХим, 1956, 12482), а также Шлёгля (РЖХим, 1956, 12481) на статью Хюккеля и Крафта (РЖХим, 1956, 12480), в которой содержится критика теории конц. р-ров сильных электролитов Эйгена и Викке и ее применений в работе Шлёгля. Приведены подробные расчеты для подтверждения ранее высказанных авторами статьи крит. соображений по поводу теории Эйгена и Викке. Н. Х.

74484. **Возражения на предшествующую заметку Хюккеля и Крафта. В и к к е, Э й г е н** (Erwiderung auf die voranstehende Notiz von Hückel und Krafft. W i c k e E., E i g e n M.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **5**, № 5-6, 312—322 (нем.)

Подробно рассмотрены дополнительные крит. замечания Хюккеля и Крафта (см. пред. реф.) относительно теории конц. р-ров сильных электролитов, развитой в работах Эйгена и Викке (РЖХим, 1955, 11342). Авторы приходят к выводу, что результаты расчетов Хюккеля и Крафта не противоречат ранее развитой ими теории конц. р-ров электролитов. Н. Х.

74485. **Диэлектрические измерения в полярных смесях. Сообщение 3. Термодинамическая теория сольватации шарообразных ионов в бинарных смесях растворителей. Г ю н т х а р д, Г е й м а н** (Dielektrische Messungen an polaren Gemischen. 3. Mitt. Thermodynamische Theorie der Solvatation kugelförmiger Ionen in binären Lösungsmittelgemischen. G ü n t h a r d H s. H., G ä u m a n n T.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1352—1359

В развитие прежних исследований (Сообщение I, II см. РЖХим, 1954, 33805; 1955, 7032) решена общая задача нахождения вида выражения для свободной энергии системы, состоящей из ионов, находящихся в бинарной смеси р-рителей. Найденное вариационным методом, с использованием представлений электростатики континуума и ряда упрощающих допущений с переходом в пределе к бесконечному разведению, решение приводит к выводу, что вблизи иона р-ритель обогащается компонентой с бо́льшей диэлектрич. постоянной. Расчет для системы вода — диоксан приводит к выводу, что теоретич. величина этой сольватации по крайней мере на порядок величины меньше опытной. Очевидно, к чисто электростатич. эффекту добавляется влияние пространственной конфигурации молекул и образование водородных связей. В. А.

74486. **Ионные реакции в абсолютном диэтиловом эфире как растворителе. Я н д е р, К р а ф ч и к** (Ionenreaktionen in absolutem Diäthyläther als Lösungsmittel. J a n d e r G e r h a r t, K r a f f c z y k K a r l), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1-6, 121—140 (нем.)

Изучено кондуктометрич. титрование р-ров ряда органич. и неорганич. в-в в диэтиловом эфире (**I**). Рассмотрена зависимость уд. электропроводности $\varkappa$ от конц-ии для р-ров галоидных этилов, этилнитрата, перхлората Al, некоторых галоидных соединений Al, Ti, B, Zn, Ga, Sn в **I**, и приведены кривые кондуктометрич. титрования (ККТ) этилата Li этилбромидом, бромида Al этилатом Na, бромидов B, Sn, Zn, Ga, а также перхлората Al этилатом Li и бромида Sn этилатом Tl. Величина $\varkappa$ растет с увеличением конц-ии исследованных в-в и достигает значения, превышающего в 10^3—10^7 раз $\varkappa$ чистого **I**. Диапазон конц-ий в некоторых случаях 0—1,0 *M*. На ККТ наблюдаются четко выраженные точки излома, соответствующие определенным молекулярным соотношениям реагирующих в-в (3 : 1; 2 : 1; 1 : 1); на ККТ этилбромид — этилат Li точки излома нет. Авторы рассматривают **I** как р-ритель, аналогичный воде, способный вызывать электролитич. диссоциацию некоторых в-в, а также ионные р-ции (аналогич. р-циям нейтр-ции). Авторы различают электролиты кислотной природы ($AlBr_3$, $GaBr_3$) и основной природы ($LiOC_2H_5$, $TlOC_2H_5$). По мнению авторов, р-ции диссоциации этих в-в в **I** являются р-циями взаимодействия с молекулами **I**, приводящими к образованию свободных ионов $C_2H_5^+$ для случая кислотных электролитов и к образованию ионов $C_2H_5O^-$ в случае основных электролитов. Взаимодействие этих двух типов в-в в р-ре **I** приводит к следующей р-ции нейтр-ции: $C_2H_5^+[GaBr_3 \cdot OC_2H_5]^- + 3LiOC_2H_5 = (C_2H_5)_2O + 3\,LiBr + Ga(OC_2H_5)_3$. Н. Х.

74487. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. II. Исследование растворов NaBr, NaJ и KBr в этаноле и NaJ в нормальном бутаноле и изменение энергии ионов при перемене растворителей. Измайлов Н. А., Иванова Е. Ф., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 9, 1614—1623

Ранее описанным методом (Часть I, см. РЖХим, 1956, 35488) измерены э. д. с. цепей без переноса типа $M(Hg)_x | MГ | AgГ — Ag$ при разных конц-иях р-ров электролитов NaBr (**I**), NaJ (**II**), KBr (**III**) в этаноле (**IV**) и **II** в *н*-бутаноле (**V**) при 24,5°. Для каждой из цепей определены стандартные э. д. с. (E^0) методом экстраполяции к нулевой конц-ии функций $E' = E + 0{,}1183 \lg m$ и $E'' = E + 0{,}1183 \lg m — A \cdot 0{,}1183 \sqrt{m}$ в координатах соответственно $E' — \sqrt{m}$ и $E'' — m$, где m — моляльность. Величины E^0 для элементов $K(Hg)_x$ | **III** | AgBr — Ag; $Na(Hg)_x$ | **I** | AgBr — Ag; $Na(Hg)_x$ | **II** | AgJ — Ag в **IV** соответственно равны (в *b*): 1,568 (1,582); 1,586; 1,423 и для последнего элемента в **V** 1,3065. Из величин э. д. с. при 25° вычислены и приведены в таблице величины логарифма коэфф. активности γ^* для **I** ($m = 0{,}01 — 0{,}2$ *Мл*) и **II** ($m = 0{,}01—2{,}5$ *Мл*) в **IV** и для **II** ($m = 0{,}01—1{,}0$ *Мл*) в **V**. Кривые $\lg \gamma^* — \sqrt{m}$ для **II** в **IV** и в **V** проходят через минимум. При помощи соотношения $\lg \gamma_0 = \Sigma\Delta Z_{H_2O} — \Sigma\Delta Z_m / 2{,}3\ \nu kT$ из данных растворимости **I**, **II** и **III** в **IV**, **V** и метиловом спирте вычислены величины $\lg \gamma_0$, характеризующие первичный эффект влияния р-рителя на термодинамич. свойства соли. Величины свободных энергий ионов соли в воде $\Sigma\Delta Z_{H_2O}$ и в спирте $\Sigma\Delta Z_m$ получены из данных э. д. с. Величины $\lg \gamma_0$ исследованных солей в ряду чистых р-рителей одинаковой хим. природы являются линейной функцией от $1/D$, где D — диэлектрич. проницаемость р-рителя. Н. Х.

74488. Специфическое взаимодействие ионов. Гуггенхейм, Терджен (Specific interaction of ions. Guggenheim E. A., Turgeon J. C.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6, 747—761 (англ.)

Применена теория специфич. взаимодействия ионов Гуггенхейма (Guggenheim E. A., Rep. Scandinavian Sci. Congr. Copenhagen, 1929, p. 298) для расчетов кислотно-основного равновесия в водн. р-рах путем использования литературных данных по э. д. с. элементов без переноса. Расчет средних коэфф. активности $\gamma_{R,X}$ проведен по ф-ле: $\lg \gamma_{R,X} = — \alpha z_R | z_X | I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) + [2\nu_+ / (\nu_+ + \nu_-)] \Sigma_{X'} \beta_{R,X'} m_{X'} + [2\nu_- / (\nu_+ + \nu_-)] \Sigma_{R'} \beta_{R',X} m_{R'}$, где I — ионная сила; $\beta_{R,X}$ — коэфф. взаимодействия катиона R (R′) и аниона (X (X′); z_R, z_X — число элементарных зарядов соответственно для катиона и аниона; ν_+, ν_- — число катионов и анионов, составляющих молекулу электролита; m — моляльность, α — основной коэфф. теории Дебая и Гюккеля. В расчетах использованы величины $\beta_{R,X}$, вновь вычисленные авторами с учетом наиболее точных опытных данных. Приведены таблицы значений $\beta_{R,X}$ для к-т и солей при 0° и 25°. Из опытных данных по э. д. с. определены константы диссоциации уксусной и муравьиной к-т, ионное произведение воды, а также величины $\beta_{R,X}$ и осмотич. коэфф. в 0,1 *Мл* р-рах для гидроокисей металлов Li, K, Na, Cs. Указаны некоторые важные области применения теории специфич. взаимодействия ионов. Н. Х.

74489. Коэффициенты активности KCl — KBr в концентрированных водных растворах при 25°. Мак-Кей, Уоллес (Activity coefficients in concentrated aqueous KCl — KBr solutions at 25°. McCoy W. H., Wallace W. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1830—1833 (англ.)

Описан метод определения коэфф. активности γ_1 каждого из компонентов смешанного р-ра солей, путем измерения общей моляльности р-ра m при равновесии со стандартным р-ром чистой соли и при одинаковой активности воды (АВ) («изопиестич. метод») (РЖХим, 1953, 6152). Для системы KCl — KBr — H_2O при конц-иях от $m = 2$ до насыщения подтверждена применимость правила Харнеда о линейной зависимости $\lg \gamma_1$ от моляльности соли. Показано, что равенство коэфф. наклона прямых ($\alpha_{12} = — \alpha_{21}$), согласно теории специфич. взаимодействия ионов Бренстеда, наблюдается в пределах значений m от 2,0 до 5,5. Найдено, что величина m смешанных р-ров, обладающих одинаковой АВ линейно зависит от молярной доли x_1 одной из солей в смеси, считая, что $x_2 = 1 — x_1$. Это новое правило значительно упрощает определение γ_1 в смешанных р-рах по изопиестич. методу. В. А.

74490. Изопиестическое изучение водных растворов дикарбоновых кислот. Дейвис, Томас (Isopiestic studies of aqueous dicarboxylic acid solutions. Davies Mansel, Thomas D. K.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 1, 41—44 (англ.)

Описан прибор для измерения, упругости пара (P) над водн. р-рами малоновой, метилянтарной и глутаровой к-т при т-ре 25—45° изопиестич. способом, основанным на установлении равновесия между исследуемым р-ром, паровой фазой и р-ром H_2SO_4 (эталоном). Конц-ия (C) найдена из изменения объема р-ров, помещенных в калиброванные трубки. Активность исследуемых к-т (a_2) определена из $d \ln a_1 = — N_2 / N_1 \cdot d \ln a_2$, где N_2 и N_1 — молярные доли к-ты и р-рителя, a_1 — активность р-рителя, причем $a_1 = P_1/P_0$ (P_0 и P_1 — упругости пара соответственно над чистым р-рителем и над р-ром). На основании a рассчитана средняя степень ассоциации к-т (f) в предположении, что для каждого вида частиц a пропорциональна молярности. Для р-ров глутаровой к-ты f непрерывно растет с увеличением C до $f = 1{,}5—1{,}6$. Для остальных к-т f мало отличается от единицы. Особенность глутаровой к-ты авторы объясняют повышенной гидрофобностью цепи, соединяющей группы COOH, и тем, что внутримолекулярная циклизация затруднена образованием 8-членного цикла. Б. Ш.

74491. Активность формамида в растворах мочевины. Васенко Е. Н., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 29, 47—50

Определена активность формамида из понижения точки замерзания р-ра по методу Льюиса и Рендалла (Химическая термодинамика, М., ОНТИ, 1936), принимая разность молярных теплоемкостей для формамида $\Delta C_p = 5$ *кал/моль*, т. е. равной ΔC_p для муравьиной к-ты. Рассчитан коэфф. активности формамида в интервале конц-ий 0,02—1,5 *Мл*. Обнаружено, что отношение активности формамида к его молярной доле очень близко к единице, т. е. р-р подобен идеальному. Автор считает, что в р-рах имеет место взаимная ориентация молекул $CO(NH_2)_2$ и $HCONH_2$, упрочняемая образующимися водородными связями между атомами кислорода карбонильной группы и атомами азота аминогруппы. М. С.

74492. Функция кислотности Гамметта для системы $CH_3COOH — H_3PO_4 — H_2O$. Кнесль, Рочек, Марек (Die hammett'sche Säurefunktion in dem System Essigsäure — Phosphorsäure — Wasser. Knessl O., Roček J., Marek M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 3, 631—635 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 22075

74493. О буферных растворах. Пиффо, Дюамель, Лолан (Note sur les tampons d'acidite. Piffault C., Duhamel J., Laulan J.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **93**, № 3, 100—109 (франц.)

Рассмотрен вывод ф-лы для расчета pH в р-ре слабой к-ты и сильного основания и показано, что в этом выводе есть ряд произвольных допущений и противоречий. Для

смеси сильной к-ты и сильного основания без введения дополнительных гипотез получена ф-ла $z = (1/2)\,[(c_1 - c_3) + \sqrt{(c_1 - c_3)^2 + K_0^2}]$, где $z = [H^+]$, c_1 — конц-ия к-ты, c_3 — конц-ия основания, $K_0^2 = [H^+][OH^-]$. Выведены ур-ния для расчета буферной силы р-ра $p = dc_3 / d(\mathrm{pH})$ при условии полной диссоциации соли: для сильной к-ты и сильного основания $p = A\,[z + (K_0^2 / z)]$; для слабой к-ты и сильного основания $p = A\,[c_3 + 2z - K_1^2 c_1 / (z + K_1^2)]$, где $A = \ln 10$, K_1 — константа диссоциации к-ты. Если к-та не очень слаба, $p = A\,(c_3 - c_1 + 2z)$. И. С.

74494. **Гидролитическое поведение ионов металлов. IV. Температурная зависимость кислотной константы урана (4+). Краус, Нелсон** (Hydrolytic behavior of metal ions. IV. The acid constant of uranium (IV) as a function of temperature. Kraus Kurt A., Nelson Frederick), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3721—3722 (англ.)

Спектрофотометрическим методом, по максимуму поглощения иона U^{4+} при 648 *мμ*, изучен гидролиз U(4+) в смесях $NaClO_4$ - $HClO_4$ при ионной силе ~0,5 и т-рах 10 и 43°. Как найдено авторами ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3901), гидролиз идет по ур-нию $U^{4+} + H_2O \rightleftarrows UOH^{3+} + H^+$ (1) и константа равновесия $k_{01} = k_{01}^m G_{01} / a_{H_2O}$, где k_{01}^m — отношение конц-ий (*M*) образующихся и вступающих в р-цию ионов, G_{01} — отношение коэфф. активностей, a_{H_2O} — активность воды. Показано, что при 10 и 43° k_{01}^m равно, соответственно, 0,0125 и 0,100. В комбинации с ранее найденной величиной $k_{01}^m = 0{,}0342$ при 25° получены кажущееся значение теплоты и энтропии р-ции (1) 11,2 *ккал* и 31 энтр. ед. При экстраполяции по теории Дебая — Гюккеля получены значения $k_{01} = 0{,}075$; 0,21 и 0,66 для 10, 25 и 43°, что дает для стандартных величин $\Delta H° = 11{,}7$ *ккал* и $\Delta S° = 36$ энтр. ед. Большая величина $\Delta S°$ для р-ции (1) объясняется, по мнению авторов, тем, что образующийся при гидролизе ион с зарядом 3+ слабее ориентирует молекулы воды, чем исходный ион с зарядом 4+. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 28551. И. С.

74495. **Изучение галоидных и нитратных растворов цинка и кадмия с помощью диффракции рентгеновских лучей 1,54 А. Дебо** (Étude des solutions de halog nures et nitrates de zinc et de cadmium à l'aide de la diffraction de la radiation X de 1,54 Å. Debot F.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1953, **22**, № 5, 240—255 (франц.)

74496. **Изучение галоидных и нитратных растворов цинка и кадмия при помощи диффракции рентгеновских лучей 0,71 А. Дебо** (Études des solutions de halog nures et nitrates de zinc et de cadmium à l'aide de la diffraction d'une radiation X de 0,71 A. Debot F.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1953, **22**, № 6—7, 310—316 (франц.)

74497. **Физико-химическое изучение некоторых растворов сульфамидов в присутствии и в отсутствие мочевины. А. Растворы сульфаниламида. 2. Вязкость растворов. 3. Показатель преломления растворов. 4. Поверхностное натяжение. 5. pH растворов. Долик, Лакомб** (Étude physico-chimique de quelques solutions de sulfamides en présence ou non d'urée. A. Solutions de sulfanilamide.— 2. Viscosité des solutions. 3. Indice de réfraction des solutions. 4. Tension superficielle.— 5. pH des solutions. Dolique R., Lacombe R.), Trav. Soc. pharmac. Montpellier, 1955, **15**, № 4, 181—188, 189—193, 194—199 (франц.)

2. Измерена вязкость насыщ. р-ров сульфаниламида в воде, в водн. р-рах мочевины, в спирте и ацетоне при 20—40°. Результаты представлены в виде графика в координатах: вязкость — т-ра — конц-ия мочевины *U*. При постоянной конц-ии мочевины вязкость падает с т-рой по ур-нию $\lg L = a \lg (1/T) + b$, где *L* — вязкость в *спуаз*, *T* — абс. т-ра, *a* и *b* — постоянные. Вязкость насыщ. р-ров сульфаниламида в ацетоне равна 0,762 *спуаз* при 20° и почти не меняется с т-рой благодаря тому, что понижение вязкости ацетона компенсируется увеличением растворимости. При постоянной т-ре *L* растет с *U* по ур-нию $L = aU^2 + bU + c$.

3. Измерен показатель преломления насыщ. р-ров сульфаниламида в воде, в водн. р-рах мочевины, в спирте и ацетоне при 20—40°. В водн. р-ре $n_D = 1{,}3340$ и почти не меняется с *t* из-за малой растворимости сульфаниламида. При конц-ии мочевины $U = 25$ *г*/100 *г* H_2O $n_D = 1{,}3649 + 3{,}5 \cdot 10^{-5}\,t$; при $U = 50$ $n_D = 1{,}3869 + 8 \cdot 10^{-5}\,t$; при $U = 75$ $n_D = 1{,}4099 - 4{,}15 \cdot 10^{-4}\,t + 8{,}5 \cdot 10^{-6}\,t^2$; при $U = 100$ $n_D = 1{,}4214 - 3{,}1 \cdot 10^{-4}\,t + 7 \cdot 10^{-6}\,t^2$. При $t = 30°$ n_D растет с ростом конц-ии мочевины по ур-нию $n_D = 1/(2{,}9 \times 10^{-6}\,U^2 - 7{,}37 \cdot 10^{-4}\,U + 0{,}7497)$. Для насыщ. р-ров сульфаниламида в ацетоне $n_D = 1{,}4043 + 1{,}6 \cdot 10^{-4}\,t$; в 95%-ном спирте $n_D = 1{,}3729 - 1{,}7 \cdot 10^{-4}\,t$.

4—5. Измерено по методу Вильгелми, с помощью вертикальных поверхностных весов с Pt-пластинкой, поверхностное натяжение σ насыщ. р-ров сульфаниламида в воде, в водн. р-рах мочевины, в спирте и ацетоне при 20—40°. В водн. р-рах при 20° $\sigma = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,U + 72{,}5$, (*U* — конц-ия мочевины в *г*/100 *г* H_2O); при 30° $\sigma = 1/(7{,}58 \times 10^{-8}\,U^2 - 1{,}232 \cdot 10^{-5}\,U + 0{,}0142)$; в 95%-ном спирте σ меняется с т-рой по ур-нию $(\sigma + 3{,}16)(t + 967{,}5) = 26721$; в ацетоне $(\sigma - 19{,}6)(t + 30) = 330$. pH насыщ. р-ров сульфаниламида в воде равен 7—7,3 при 20—40°. В присутствии мочевины pH увеличивается до 7,9—8,1. При длительном стоянии р-ров мочевина постепенно превращается в изоцианат аммония и pH растет до 8,8—9. И. С.

74498. **Высаливание неэлектролитов. Часть III. Инертные газы и шестифтористая сера. Моррисон, Джонстон** (The salting-out of non-electrolytes. Part III. The inert gases and sulphur hexafluoride. Morrison T. J., Johnstone N. B. B.), J. Chem Soc., 1955, Nov., 3655—3659 (англ.)

Определены коэфф. высаливания k-$(\lg S_0/S)/C$ при 25° для He, Kr, SF_6 в водн. р-рах NaCl, LiCl, HCl, KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, Na_2SO_4, KJ, KBr, NaBr, KNO_3, HNO_3, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4Br$, для Ne, Ar и Xe в р-рах NaCl, LiCl, KJ; для C_6H_6 р-рах KCl, KJ, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4Br$; для *н*-C_4H_{10} в р-рах KBr, $N(C_2H_5)_4Br$ и для O_2 в р-ре $N(C_2H_5)_4Br$. По мнению авторов, наблюдаемые закономерности не поддаются объяснению ни с точки зрения чисто электростатич. теории высаливания неэлектролитов, ни на основании теории «внутреннего давления» Мак-Девита и Лонга (McDevit, Long, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1773). Отмечено, что важным фактором, особенно для больших ионов, является поляризуемость молекул растворенного в-ва. Для р-ров солей, состоящих из небольших ионов, имеет место параллелизм между *k* и энтропией растворения неэлектролитов в воде. Часть II см. J. Chem. Soc., 1952, 3819. С. Д.

74499. **Расчет термодинамических свойств полиэлектролитов. Маркус** (Calculation of thermodynamic properties of polyelectrolytes. Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1057—1068 (англ.)

Предложен метод расчета термодинамич. свойств полиэлектролитов, в котором дифференцирование выражений свободной энергии проводится до введения в них параметров модели полиэлектролита. Показано, что полученные ур-ния приводят к значительным упрощениям в расчете термодинамич. свойств растворенных полиэлектролитов. Найдено, что для определенного класса теоретич. моделей полиэлектролитов квадрат среднего коэфф. активности одно-одновалентной соли в присутствии полимерных ионов определяется выражением: $V^2 / \int \exp(-e\psi/kT)\,dV \times \int \exp(e\psi/kT)\,dV$. При этом интегрирование потенциала ψ

проводится в той области, объем которой V равен объему р-ра, приходящемуся на макроион, и симметрия модели тождественна симметрии полиэлектролита. Осмотич. давление π системы соль — полиэлектролит, если не учитывать составляющую осмотич. давления макроионов, выражено ур-нием: $\pi = kT\,\Sigma_i c_i^s$, где $\Sigma_i c_i^s$ — сумма конц-ий всех ионов, находящихся на границе поверхности объема V. Коэфф. активности соли в присутствии полиэлектролитов, рассчитанные на основании модели «параллельных палочек» полимерных ионов, хорошо согласуются с эксперим. данными. Путем применения ур-ния Пуассона — Больцмана для вычисления ψ этих систем автор показал, что не существует нескольких несовместимых выражений для электростатич. слагаемого свободной энергии. Н. Х.

74500 К. Ионы в растворе, их взаимодействие и разрядка. Часть 1. Электрохимическое равновесие. Часть 2. Электрохимическая кинетика. Одюбер (Les ions en solution, interactions et décharges. Audubert René. Paris, Presses univ. France, 1955. Part 1. Equilibres electrochimiques. 1 400 fr. Part 2. Cinétique électrochimique, 1 200 fr.) (франц.)

74501 Д. Изучение свойств ионов олова (2+) в растворах пирофосфата. Часть 1. Определение констант ионизации пирофосфорной кислоты и констант диссоциации комплексных ионов Na-пирофосфата. Часть II. Полярографическое определение формул и констант образования для комплексов ионов олова (2+) и олова (4+) с пирофосфатом. Дейвис (A study of the behavior of the tin (II) ion in pyrophosphate solutions: Part I — the determination of the ionization constants of pyrophosphoric acid, and the dissociation constants of sodium-pyrophosphate complex ions. Part II — polarographic determination of the formulas and formation constants of the tin (II) and tin (IV) complex ions with pyrophosphate. Davis Joseph Anthony. Doct diss., Indiana Univ.), Dissert Abstrs., 1955, **15**, № 12, 2403 (англ.)

См. также: Растворимость 74344, 74348, 74383, 74386. Диффузия 74306, 74307, 74330, 74451. Структура р-ров 74149, 74151, 74155, 74156, 74348. Твердые р-ры 74159. Расплавы 74371, 74548. Др. вопр. 74468, 74605

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

74502. Физическая химия. Электрохимия. Кондзуми, Нагаура (理物化學. 電氣化學. 小泉正夫, 長浦茂男), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11** № 1, 10—12 (япон.)

Обзор за 1954 год. Библ. 11 назв. М. П.

74503. Принцип работы Бренстеда и гиббсова трактовка электродвижущих сил. Мак-Рей (Bronsted's work principle and Gibbs'treatment of electromotive force. Mac Rae Duncan), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 797—798 (англ.)

Показано, что трактовка Гиббса условий равновесия электродвижущих сил (Gibbs J. W., Collected Works I. New York 1931, 331—333) является примером «принципа работы» Бренстеда (J. Phys. Chem., 1940, **44**, 699) По мнению автора, «принцип работы» Бренстеда является одним из методов термодинамики и может быть использован для вывода физико-химических положений более простым путем, чем принятый в современных учебниках физ. химии. Н. Х.

74504. Замечание о теориях меняющейся во времени объемно-зарядной поляризации. Макдоналд (Note on theories of time-varying space-charge polarization. Macdonald J. Ross), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2308—2309 (англ.)

Сравнены различные теории меняющейся во времени объемно-зарядной поляризации жидких и твердых тел. Показано, что обе существующие сейчас приближенные теории — Джаффе (РЖХим, 1955, 31336) и Макдоналда (РЖХим, 1955, 54722, 1956, 54053)—различаются тем, что в первой из них вводится частичная линеаризация в основные нелинейные дифф. ур-ния в частных производных, описывающие процесс, а в другой—нет. Из всех теорий, описывающих поведение твердых и жидких тел с объемными зарядами в поле переменного тока, только теория Макдоналда не вводит никакой линеаризации и потому только она применима к случаю, когда приложенные напряжения превышают kT/e. И. З.

74505. О статье М. Г. Владимировой и А. А. Фотиева. Якубсон С. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 698—699

Дискуссионная статья (см. РЖХим, 1956, 477). М. П.

74506. Об ионном обмене на стеклянном электроде. Измайлов Н. А., Васильев А. Г., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2145—2151

На основании анализа литературных данных рассмотрен вопрос о причинах несоответствия простой теории стеклянного электрода (СЭ) Б. Н. Никольского с экспериментом в переходной области от водородной функции СЭ к его катионной функции. Решение ур-ния Никольского (РЖХим, 1955, 13659) $E = E_0 + \vartheta \lg (a_H + Ka_{Na})$ ($\vartheta = 2{,}3\,RT\,/\,F$) относительно константы ионного обмена на СЭ дает $K = [10^{[(E-E_0)\,/\,\vartheta]} - 10^{-pH}]\,/\,a_{Na}$. Подстановка в эту ф-лу эксперим. значений показывает, что $K \approx \text{const}$ лишь при pH $\geqslant$ 13 и непрерывно возрастает при уменьшении pH. Поэтому в выражение для $K = N_{Na}a_H/\,N_H a_{Na}$ (где N_{Na} и N_N — атомные доли ионов на поверхности СЭ) вводятся своеобразные коэфф. активности α_i^{Na} и α_i^H, характеризующие прочность связи ионов со стеклом при различных N_{Na}; $K_i = (N_{Na}\alpha_i^{Na})\,a_H/(N_H\alpha_i^H)\,a_{Na}$. В качестве стандартного ($\alpha_i^H = \alpha_i^{Na} = 1$; $K = K_i$) принято состояние с максим. прочностью связи ионов со стеклом, где значение K_i минимально. Для стекла «корнинг-0,15» это значение составляет $2\cdot 10^{-12}$, и, следовательно, $\alpha_i = \alpha_i^H\,/\,\alpha_i^{Na} = 2\cdot 10^{-12}/\,K_i$. Замена $N_H = 1 - N_{Na}$ в ур-нии для K и его решение относительно N_{Na} дает $N_{Na} = 1/[1 + [a_H\,/\,K_i a_{Na})]$. Приложение этого ур-ния к эксперим. данным показывает, что должна наблюдаться значительная адсорбция Na уже в слабощел. р-рах, что не предусматривается простой теорией СЭ. Адсорбционные данные для ионов Li^+ (Никольский Б. П., Матерова Е. А., Ж. физ. химии, 1951, **25**, 1335), а также измерения адсорбции ионов Na^+, K^+, и Cs^+ на СЭ и пластинках из электродного стекла с применением радиоактивных индикаторов Na^{24}, K^{42} и Cs^{134} подтверждают этот вывод. Сравнение величин N_{Na} и α_i показывает, что для стекла «корнинг-0,15» $N_{Na} = 1 + 0{,}666\ \lg \alpha_i$. Сделана попытка раздельного вычисления α_i^{Na} и α_i^H на основании решения ур-ния Гиббса — Дюгема $N_H d \ln \alpha^H + N_{Na} d \ln \alpha^{Na}$. Интегрирование этого ур-ния дает $\lg \alpha^H = \lg \alpha_i + 0{,}333 \lg^2 \alpha_i$, $\lg \alpha^{Na} = 0{,}333 \lg^2 \alpha_i$. Сравнение значений α^H и N_{Na} показывает, что при возрастании N_{Na} величина средней энергии связи ионов H^+ со стеклом непрерывно увеличивается. Авторы допускают возможность непрерывного увеличения энергии связи и для отдельных ионов H^+ за счет действия дополнительных сил притяжения при возникновении отрицательного заряда в соседних группах $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH$ при замене в них ионов H^+ на Na^+. Использование

начений K_i позволяет пользоваться ур-нием Никольского и в переходной области. Для вычисления величин K_i предложено ур-ние $K_i = 9 \cdot 10^{-12} / [\lg(a_{Na} / a_H) - 10]$. А. В.

74507. Точные измерения со стеклянным электродом. Часть I. Цепь: стеклянный электрод HCl|AgCl|Ag. Часть II. Цепь: стеклянный электрод| HCl (m_1)| HCl(m_2)| стеклянный электрод. Кавингтон, Пру (Precise measurements with the glass electrode. Part I. The cell: glass electrode |HCl| AgCl| Ag. Part II. The cell: glass electrode |HCl(m_1)|HCl (m_2)| glass electrode. Govington A. K., Prue J. E.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3696—3700; 3701—3704 (англ.)

I. Подробно описана методика измерений со стеклянным электродом (СЭ) э.д.с. цепи: СЭ | HCl | AgCl | Ag с точностью до 0.01 *мв*. Низкое сопротивление СЭ (0,3—0,6 MΩ) позволило измерять э.д.с. гальванометром с чувствительностью $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ *а/мм* без лампового усилителя. Авторы отмечают протекающее во времени изменение потенциала асимметрии СЭ (до ~ 1 *мв*) при изменении конц-ии HCl. Поэтому разность э.д.с. цепи при конц-иях HCl m_1 и m_2 определялась путем экстраполяции э.д.с. на промежуточное время между измерениями э.д.с. при конц-иях m_1 и m_2. Обращено внимание на изоляцию СЭ, удаление O_2 из р-ров, подбор хлорсеребряных электродов и др. Измеренные с помощью СЭ коэфф. активности γ HCl в водн. р-рах с конц-иями до 0,1 *Мл* по точности не уступают значениям γ, полученным с водородным электродом.

II. Описанная выше методика использована для определения γ в цепи с переносом: СЭ | HCl (m_1) | HCl (m_2) | СЭ при конц-иях HCl до $8 \cdot 10^{-2}$ *Мл*. В этих же р-рах определялись значения γ с применением цепи с переносом с хлорсеребряными электродами. Получены совпадающие результаты, которые выражаются ур-нием: $\lg\gamma = Am^{1/2} / (1 + m^{1/2}) + 0{,}217$, где A — константа ур-ния Дебая — Гюккеля. Указано на возможность применения цепей с переносом со СЭ для измерения γ HNO_3, $HClO_4$ и других к-т. А. В.

74508. Влияние растворов с высокой радиоактивностью на измерение pH стеклянным электродом. Паннелл (Effect of highly radioactive solutions on glass pH electrodes. Pannell James H.), Nucleonics, 1955, **13**, № 8, 48—49 (англ.)

Исследовалось поведение стеклянных электродов (СЭ) типа Бекмана в р-рах, содержащих 0,4 *кюри/мл* $Ce^{144} \rightarrow Pr^{144}$. При облучении до 8 дней СЭ давали правильные показания. СЭ, облучавшийся более 8 дней, стал показывать убывающие значения pH. Автор полагает, что при работе СЭ в течение 1—2 дней в р-рах, содержащих 1 *кюри/мл*, можно быть уверенными в правильности его показаний. См. РЖХим, 1956, 32103. А. В.

74509. Изучение обратимости мембранных электродов из глины по отношению к ионам натрия и калия. Бос (The study of Na^+/K^+ reversibility on clay membrane electrodes. Bose Saroj Kumar), J. Indian Soc. Soil Sci., 1955, **3**, № 2, 109—112 (англ.)

Исследованы мембранные электроды из монтмориллонитовых глин. Измерение э. д. с. цепей: к. э. | KCl | мембрана | NaCl | к. э., в которых мембрана из обожженной глины разделяет р-ры с известной активностью NaCl и KCl, позволяет вычислить отношение подвижностей U_K/U_{Na} в мембране из ур-ния $E = (RT / F) \ln [(a_K / a_{Na})(U_K / U_{Na})]$. Величина отношения U_K / U_{Na} варьирует в пределах от 2,2 до 5,9 для 4 исследованных сортов глин и составляет 1,8 для синтетич. ионообменной смолы «ионак-200». Величины U_K / U_{Na} практически не зависят от активности ионов в р-ре. Последовательное измерение э. д. с. двух цепей, в которых различные мембраны отделяют р-р KCl с известной активностью a_K от р-ра NaCl + KCl, позволяет раздельно определять a^x_{Na} и a^x_K в этом р-ре. По мнению авторов, получено удовлетворительное согласие между истинными значениями $a^{\pm}_{Na}$ и $a^{\pm}_K$ и значениями, вычисленными из э. д. с. цепей с мембранами. А. В.

74510. Уравнение для суммарного потенциала мембранного электрода из глины. Чаттерджи (Equation for the total potential of clay membrane electrodes. Chatterjee B.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 11, 739—740 (англ.)

Полагая, что с обеих сторон глиняной мембраны (M), разделяющей 2 р-ра солей с подобными катионами, устанавливается равновесие по Доннану, автор показал, что суммарный потенциал M определяется ур-нием Нернста $E = (RT/F)\ln(a_1/a_2)$, (где a_1 и a_2 — активности солей по обе стороны M), если заряд M велик. При этом диффузионный потенциал в M близок к нулю, как это следует из приложения ур-ния Гендерсона. Эксперим. значения E для р-ров солей NH_4, K, Na, Ca, Mg, Ba, Zn, Cu, Co и Mn согласуются с вычисленными по этому ур-нию. А. В.

74511. Поверхностный потенциал металла и гальвани-потенциал металл — раствор. Рючи (Das Oberflächenpotential der Metalle und das Galvanipotential Metall-Lösung. Rüetschi Paul), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 29—31 (нем.)

С помощью воображаемого термодинамич. цикла, описывающего извлечение 1 моля посторонних металлич. атомов (M) из их бесконечно разб. твердого р-ра (ТР) в основном металле (M_i), получено выражение для работы выхода ионов M^+ из металла M_i: $\alpha_i = -A + S + J - \Phi - J'$ (1), где A — энергия образования ТР, S — энергия сублимации M, J — энергия ионизации M, Φ — работа выхода электронов из M и J' — энергия ионизации M, растворенного в M_i. С другой стороны, для однозарядных сходно построенных ионов примеси α_i может быть представлена в виде $\alpha_i = (C_1/r) + (C_2/r^2) - P$ (2), где r — эффективный радиус иона M^+; C_1 и C_2 — константы, зависящие от M_i, а P приблизительно равно поверхностному потенциалу металла M_i, т. е. абс. величине скачка потенциала на границе металл M_i — вакуум. Используя литературные данные для амальгам Li, Na, K, Rb и Cs и экстраполируя зависимость (2) к $1/r \rightarrow 0$, автор получил для Hg оценку $P \cong 0$, верную с точностью $\pm 0{,}2$ *в*. Отсюда следует (РЖХим, 1956, 46532), что абс. значение скачка потенциала (Δφ) на границе Hg — р-р в точке нулевого заряда Hg в р-рах, где Hg может считаться идеально поляризуемым электродом, также не превосходит 0,2 *в*, а для нормального каломельного электрода $0{,}5 \leqslant \Delta\varphi \leqslant 0{,}7$ *в*. И. З.

74512. Осцилло-полярографические измерения дифференциальной емкости и сопротивления раствора. Ники (オツシロ, ポーラログラフによる微分容量と液抵抗の測定. 仁木榮次), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Elektrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 526—530 (япон.; рез. англ.)

С помощью осцилло-полярографич. установки (мост типа Кольрауша с катодным осциллографом в качестве нуль-инструмента; в одно из плеч моста включена последовательно с конденсатором полярографич. ячейка, поляризуемая постоянным током) измерялась дифференциальная емкость (C) двойного слоя капельного Hg-электрода и омич. сопротивление (R) р-ра электролита в 0,1 н. HCl (1 н. NH_4Cl + 1 н. NH_4OH) (I), 0,2 н. NaOH в 10%-ном р-ре C_2H_5OH и 0,001 M р-ре Cd^{2+} в **I** (**II**). Величина C совпадает с величиной эквивалентной параллельной емкости, определяемой при низкочастотных измерениях, а R — с величиной обратной эквивалентной электропроводности при высокой частоте. В р-ре **II** на кривых зависимости R и C от потенциала электрода (φ) наблюдаются максимумы при одном и том же значении φ. И. З.

74513. Оптические исследования диффузионного слоя и гидродинамического пограничного слоя на работающих электродах. Ибль, Мюллер (Optische Untersuchungen der Diffusionsschicht und der hydrodynamischen Grenzschicht an belasteten Elektroden. Ibl N., Müller R.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7-8, 671—676 (нем.)

Продолжено колич. изучение конвективной диффузии у неподвижных вертикальных плоских электродов (Э) в условиях естественной конвекции (РЖХим, 1955, 48572). Распределение конц-ий в диффузионном слое у вертикальных Cu-электродов в 0,1—0,6 *M* $CuSO_4$ измерялось описанным ранее (см. ссылку выше) оптич. интерференционным методом, а распределение скоростей жидкости — с помощью фотографирования путей частиц колофониума, образующего с данным р-ром очень устойчивые суспензии. Показано, что через некоторое время τ после начала электролиза (τ зависит от расстояния данной точки Э от поверхности электролита или от дна сосуда) распределение конц-ий вблизи Э становится резко отличным от предсказываемого теорией конвективной диффузии, а именно — на некотором расстоянии от катода наблюдается максимум конц-ии $CuSO_4$, а у анода — минимум. Показано, что экстремумы конц-ии вызываются обратными конвективными потоками, возникающими вследствие увлечения приэлектродными слоями (прямыми конвективными потоками) соседних более тяжелых (катод) или более легких (анод) слоев жидкости соответственно к поверхности р-ра (катод) или на дно сосуда (анод). Изложенная картина подтверждается фотоснимками движущихся частиц колофониума. В большинстве опытов катод и анод разделялись диафрагмой. Без диафрагмы картина усложняется и в центральной части сосуда возникают вихревые движения жидкости. Изученные «аномалии» существенным образом влияют на конвективно-диффузионный контроль электродных процессов на вертикальных Э. Если, однако, высота и ширина Э малы по сравнению с высотой и шириной сосуда, то влияние обратных конвективных потоков начинает сказываться на кинетике только через очень длительное время после начала электролиза. И. З.

74514. Распределение тока в пористом электроде. Ксенжек О. С., Стендер В. В., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 2, 280—283

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 57658) выведено ур-ние, выражающее зависимость потенциала (φ) в «глубине» пористого электрода (ПЭ) от свойств последнего и величины внешней поляризации $\varphi = 4b \operatorname{arth} [\exp(-x/\sqrt{b/2Si_0\rho}) \operatorname{th} (\varphi_0/4b)]$, где b — постоянная, x — «глубина» ПЭ, измеряемая от наружной поверхности, S — уд. поверхность ПЭ, i_0 — ток обмена, ρ — сопротивление электролита в порах, отнесенное к единице объема ПЭ, $\varphi_0 = \varphi_{x=0}$. Рассчитанные по этому ур-нию кривые распределения φ в ПЭ показывают, что при высоких плотностях тока $D = 2i_0 \operatorname{sh} (\varphi / b)$ разряд происходит, в основном, в поверхностном слое, толщина которого уменьшается по мере увеличения D; это явление обусловлено влиянием сопротивления электролита в порах и имеет место в случае, если сопротивлением (R) массы ПЭ можно пренебречь. Если R значительно больше ρ, наибольшей поляризации подвергается внутренний слой ПЭ. Рассмотрены поляризационные кривые ПЭ при разных соотношениях ρ и R. В. Л.

74515. Электроосаждение металлов в условиях совместного действия постоянного и переменного токов. Кузнецов В. В., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 123—132

При наложении переменного тока на постоянный наблюдается увеличение числа кристаллов при электроосаждении Ag, улучшение качества осадков Cu и Zn и ухудшение качества осадков Ni; выход металла по току во всех случаях уменьшается. При наложении переменного тока на постоянный наблюдается уменьшение катодной поляризации при осаждении Cu, Zn и особенно Ni. З. С.

74516. Внутренние напряжения в электролитических осадках. I. Напряжения в осадках цинка. Горбунова К. М., Попова О. С., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 269—276

Методом гибкого катода исследовались внутренние напряжения (ВН) в электролитич. осадках Zn, полученных из ванн различного состава: 1) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (450 *г/л*) + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (30 *г/л*); 2) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (450 *г/л*) + декстрин (10 *г/л*); 3) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (215 *г/л*) + алюмокалиевые квасцы (30 *г/л*) + тиомочевина (1,25 *г/л*). Проводились также рентгенографич. и электронномикроскопич. исследования полученных осадков. ВН в осадках, полученных из ванны 1, меняются от 20 до 120 *кг/см*^{2} в зависимости от плотности тока (D_k) и толщины осадка. ВН растут с увеличением D_k. По мере утолщения осадка ВН, рассчитанные на единицу толщины осадка, уменьшаются. ВН в осадках, полученных из ванны 2, равны 50—100 *кг/см*^{2} и мало зависят от условий электролиза. Осадки, полученные из ванны 3, имели самые высокие ВН, максим. значение (400—800 *кг/см*^{2}) которых наблюдалось при $D_k = 3$ *а/дм*^{2}. Электронномикроскопич. исследования показали, что с увеличением размеров кристаллов ВН в осадке падают. Для осадков, полученных из ванны 2, характерно появление двойников, образовавшихся в результате пластич. деформации. Рентгенографич. исследованием установлено, что для осадков с большим ВН наблюдаются оси текстуры [112] и [102], для осадков с малыми ВН—оси текстуры [001]. Ю. П.

74517. Электронномикроскопические исследования дисперсных катодных осадков железа. Дерюгин И. А., Натансон Э. М., Козачек Н. Н., Наук. зап. Київськ. ун-ту, 1955, **14**, № 8, 223—230

Исследовались форма и размеры частиц порошка Fe, образующегося на вращающемся катоде при электролизе в 2-слойной ванне (Натансон Э. М., Тр. Всес. совещания по колл. химии, 1950). В нижней части ячейки находился 3%-ный р-р $FeCl_2$, над ним — 0,01 *M* р-р олеиновой к-ты в ксилоле. Вращающийся катод в форме горизонтально расположенного валика находился в органич. среде и только небольшая его часть соприкасалась с водн. р-ром. Вследствие вращения образующиеся кристаллы быстро выводились из электролита и попадали в органич. среду, которая смывала их с поверхности катода. Путем электронномикроскопич. исследований установлено, что повышение плотности тока от 4,3 до 32,4 *а/дм*^{2} приводит к образованию более мелких кристаллов, а повышение т-ры от 3 до 60° — к уменьшению дисперсности осадков и образованию рыхлых осадков дендритного строения. Повышение скорости вращения катода приводит к образованию мелкокристаллич. и рыхлых осадков. Ю. П.

74518. Ультрамикроскопическое исследование электролиза водных растворов некоторых комплексных солей. Полукаров М. Н., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 155—161

Изучена ультрамикроскопич. картина при электролизе (Э) водн. р-ров хлорной Pt, комплексных пиридиновых солей Cu, Ag, Ni, и аммиачных солей Ag и Ni и комплексной цианистой соли Ag с применением электродов из соответствующих металлов. Исследования проводились в присутствии избытка комплексообразователя. Показано, что при Э свежеприготовленных р-ров около катода образуется слой колл. частиц, часть которых осаждается на катоде, а другая часть при значительной толщине слоя уходит к аноду. При Э р-ров, хранившихся некоторое время после приготовления, ультрамикроскопич. картина изменяется: колл. частицы в случае соли Pt появляются при более высоком напряжении и не образуется черни на катоде, при Э солей Ni колл. частицы в старых р-рах совсем не появляются и осадки Ni вместо блестящих становятся матовы-

ми. Автор связывает появление колл. частиц металла с непосредственным разрядом комплексных ионов (Полукаров М. Н., Ж. физ. химии, 1951, **25**, № 9, 1005), аналогичным восстановлению комплексных ионов, с изменением валентности центрального иона металла. Изменение ультрамикроскопич. картины при продолжительном хранении р-ров автор объясняет участием в катодном процессе разряда ионов, появляющихся в р-ре вследствие замещения координированных групп на частицы р-рителя. З. С.

74519. Катодное восстановление цианистого комплекса Ni(2+). Риус, Льопис, Санчес-Роблес (Reduccion catodica del cianocomplejo de Ni^{II}. Rius A., Llopis J., Sánchez-Robles A.), An. Real soc. española fis. y quím., 1956, **B52**, № 3, 177—186 (исп.; рез. нем.)

Исследовалось восстановление иона $Ni(CN)_4^{2-}$ (**I**) из р-ра 0,1 *M* $K_2Ni(CN)_4$ + 1 *M* KCl на Hg-катоде. Снимались кривые зависимости кол-в образующихся H_2, цианистого комплекса одновалентного Ni (**II**) и металлич. Ni от продолжительности электролиза при i от 10 до 200 *ма*. Пересчет на кривые зависимости выхода H_2, **II** и Ni от кол-ва пропущенного электричества показал, что в начале электролиза 50% тока расходуется на образование **II** и 50% — на выделение Ni. Затем начинается и выделение H_2, причем с течением времени доля тока, идущая на этот процесс, возрастает и к концу электролиза достигает 100%. С ростом i достижение 100% выхода H_2 по току замедляется. Конц-ия **II** со временем стремится к предельному значению. Увеличение конц-ии **I** приводит к росту выхода **II**. Увеличение конц-ии CN^- способствует увеличению выхода H_2 и уменьшению выхода **II**. Поляризационные кривые, измеренные при 2, 20 и 50°, имеют коэфф. наклона 0,060; 0,061 и 0,069 *в*. Авторы приходят к выводу, что в р-ции восстановления **I** участвует, по-видимому, один электрон. Предполагается, что **II** имеет ф-лу $Ni(CN)_4^{3-}$, причем возможно диспропорционирование **II** или димеризация **II** в $Ni_2(CN)_6^{4-}$. Достижение предельного значения конц-ии **II** и увеличение выхода H_2 со временем связывается со вторичным образованием **I** и H_2 в результате р-ций **II** или Ni с CN^- и H_2O. Г. Ф.

74520. Поляризация при электроосаждении никеля и кобальта в присутствии анабазина. Муртазаев А. М., Толок П. П., Докл. АН УзССР, 1956, № 4, 21—23 (рез. узб.)

Добавки анабазина (**I**) сильно повышают катодную поляризацию (КП) при электроосаждении Co и Ni, особенно в разб. р-рах, причем КП повышается как при раздельном, так и при совместном осаждении Co и Ni. КП возрастает с увеличением конц-ии **I** и достигает 300 *мв* в р-ре с 0,2 *M* **I**. Деполяризующее действие NH_4CNS на КП (Вызго В. С., Цыганов Г. А., Докл. АН УзССР, 1952, **11**, 27) сохраняется и в присутствии **I**, хотя повышение КП, вызванное **I**, устраняется не полностью. З. С.

74521. Периодические изменения катодной поляризации при электроосаждении свинца в присутствии поверхностноактивных веществ. Грицан Д. Н., Шун Д. С., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6, 1035—1038

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 9455) осциллографич. методом изучено изменение катодной поляризации (КП) во времени при электроосаждении Pb и Cd в присутствии молекулярных поверхностноактивных в-в (ПАВ) (изопропиловый, изобутиловый, изоамиловый и гексиловый спирты, фенол, гидрохинон, резорцин, флороглюцин, α- и β-нафтол). При электролизе чистых р-ров $Pb(NO_3)_2$ различной конц-ии в отсутствие ПАВ периодич. явления отсутствуют. Добавление ПАВ к р-ру $Pb(NO_3)_2$ вызывает при определенных плотности тока и pH периодич. изменение КП, как и в случае Cd (см. ссылку выше). В р-рах $Pb(CH_3CO_2)_2$ периодич. явления в присутствии ПАВ не возникают, что авторы объясняют высокой поверхностной активностью иона $CH_3CO_2^-$, необратимая специфич. адсорбция которого препятствует образованию слоя ПАВ. Путем снятия поляризационных кривых показано, что в р-рах $Pb(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$ ПАВ повышают КП, в то время как в случае р-ров $Pb(CH_3CO_2)_2$ и $Cd(CH_3CO_2)_2$ они не влияют на КП. В р-рах галогенидов Cd с добавками ПАВ периодич. явления также отсутствуют. Введение в р-ры $CdSO_4$, содержащие добавку изоамилового спирта, галогенидов K или Na в определенной конц-ии прекращает периодич. явления, причем требуемые для этого конц-ии увеличиваются в ряду $J^- < Br^- < Cl^-$. З. С.

74522. Влияние некоторых органических веществ на процесс ионизации цинка и кадмия, а также на разряд их ионов на амальгамном капельном электроде. Андреева Е. П., Иофа З. А., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 83—90

Изучено влияние следующих органич. поверхностноактивных в-в (ПАВ): *н*-$C_5H_{11}OH$ (**I**), $(C_4H_9)_2NH$, $(C_4H_9)_3N$, $(C_3H_7)_4NCl$ и $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$ (**II**) — на процессы разряда и ионизации Zn и Cd на капельном амальгамном электроде в р-рах $1\cdot10^{-3}$ н. $MSO_4 + 1\cdot10^{-3}$ н. H_2SO_4 + 0,1 н. Na_2SO_4 (M = Zn или Cd). Конц-ия амальгам—10^{-3} *г-атом/л*. Без добавок ПАВ $E_{1/2}$ для процессов разряда и ионизации Cd совпадают: —0,640 *в* (н. к. э.); для Zn соответственно найдены величины: —1,050 и —1,025 *в*. Добавки ПАВ вызывают торможение процессов разряда и ионизации. Так, в присутствии **II** ($1\cdot10^{-3}$ н.) $E_{1/2}$ процесса разряда Zn^{2+} становится равным —1,437 *в*, а $E_{1/2}$ процесса ионизации Zn равен —0,695 *в*. В случае Cd ПАВ сильнее влияют на катодный процесс, чем на анодный. **I** влияет на электродные процессы в более узком интервале потенциалов, чем алифатич. амины. Тормозящее влияние последних возрастает с увеличением числа атомов C, входящих в алкильный остаток, а также с увеличением числа алкильных остатков. Показано, что возрастание тока на катодных и анодных поляризационных кривых не связано с десорбцией ПАВ. По мнению авторов, в случае Zn и Cd катодные и анодные процессы в присутствии ПАВ лимитируются не скоростью проникновения реагирующих частиц через адсорбционную пленку ПАВ на электроде а торможением (вследствие изменения строения двойного слоя) элементарных актов разряда и ионизации. В. К.

74523. Влияние поверхностноактивных веществ на электродные процессы на амальгаме кадмия. Лосев В. В., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 3, 432—435

Исследовалось влияние добавок сернокислого тетрабутиламмония (**I**) ($1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-3}$ *M*) и камфоры (**II**) (насыщ. р-р) на кинетику катодного и анодного процессов на стационарном амальгамном Cd-электроде (7 *см*²) в 10^{-3} — 1 н. р-рах $CdSO_4$ в присутствии избытка $MgSO_4$ (4 н.) при конц-иях амальгамы Cd 0,03—0,50 ат. %. Введение **I** приводит к появлению на катодных поляризационных кривых (ПК) участков, на которых плотность тока (i) в широком интервале потенциалов (φ) почти не зависит от φ. Величины этих предельных токов ($i_{пр.}$) на несколько порядков ниже нормальных диффузионных токов в тех же условиях и возрастают с ростом конц-ии $CdSO_4$. Увеличение конц-ии **I** уменьшает $i_{пр}$. В области $i_{пр.}$ при i = const φ постепенно изменяется во времени, причем наблюдается гистерезис между ПК прямого и обратного хода. Аналогичная картина наблюдается при введении **II**, но области $i_{пр.}$ менее четко выражены. При разряде ионов Cd^{2+} на капельном Hg-электроде в присутствии **I** в согласии с данными А. А. Крюковой и М. А. Лошкарева (РЖХим, 1954, 49564) также наблюдается низкий $i_{пр.}$, величина которого падает с ростом конц-ии **I**. Анодная поляризация при введениии **I** и **II** увеличивается гораздо меньше катодной, причем при всех конц-иях **I** сохраняется линейная

зависимость между φ и $\lg i$ и отсутствует гистерезис ПК. По мнению автора, величина катодного $i_{пр.}$ определяется стадией проникновения ионов Cd^{2+} через адсорбционный слой I или II, тогда как скорость анодного процесса определяется стадией ионизации Cd. Поскольку ток обмена (найденный экстраполяцией анодной ПК до равновесного φ) ниже соответствующего значения $i_{пр.}$, то, по-видимому, скорость процесса обмена при равновесии лимитируется стадией разряда — ионизации. И. З.

74524. **Изучение механизма электрополировки: новый метод исследования электродных процессов. Шален** (Contribution á la recherche du mècanisme du polissage électrolytique: nouvelle m thode d'. tude du processus aux electrodes. Chalin Claude), Rev. g n. electr., 1956, 65, № 2, 87—117 (франц.)

Описаны результаты исследований основных электрич. характеристик ячейки для электрополировки (ЭП) на примере Ni и сплава Fe-Ni в р-ре $HClO_4 + CH_3COOH$. Показано, что основной характеристикой действия ванны для ЭП является не плотность тока, а кажущееся сопротивление (КС) на клеммах электролизера, которое для наилучшей полировки должно быть максимальным. Описаны различные способы изучения этой характеристики, в частности, регистратор кривой зависимости тока от напряжения. Обсужден механизм влияния конц-ии на КС и поляризацию электролитич. ячейки и подтверждена гипотеза о существовании адсорбционного слоя ионов на поверхности анода. Рассчитана энергия слоя адсорбированных ионов на аноде и описан механизм ЭП, основанный на представлении о достаточности энергии адсорбционного слоя для вырывания ионов металла с анода. С целью эксперим. изучения адсорбции ионов на аноде проведены измерения импеданса с применением моста переменного тока при низких частотах и различных режимах ЭП Al в р-ре $Mg(ClO_4)_2$ и Ag в р-ре KCN. По мнению авторов, полученные результаты подтверждают правильность проведенных расчетов и предложенной ранее гипотезы. З. С.

74525. **Необычные состояния валентности, наблюдаемые при анодном окислении металлов. Дейвидсон** (Unfamiliar valence states attained by anodic oxidation of metals. Davidson Arthur W.), Suomen kemistis. tiedonantoja, 1955, 64, № 3-4, 73—84 (англ.)

Изложение опубликованных ранее результатов для металлов группы Al (Davidson A. W., Kleinberg J., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1700; 1952, 74, 732, 736) и Mg (РЖХим, 1955, 3512, 16026). В связи с изучением необычных валентностей Zn показано, что Zn-анод в водн. р-рах одной соли окисляется до своей нормальной валентности (2); исключение составляют р-ры $NaNO_3$, где начальная валентность $V_i = 1{,}64$ в 0,2 н. р-ре и 1,37 в насыщ. р-ре. Добавка NaCl к р-ру $NaNO_3$ при полной конц-ии р-ра 5*M* приводит к еще более низким значениям V_i, причем наблюдается минимум $V_i = 1{,}03$, который отвечает содержанию $NaNO_3$ 30—40%. Д. К.

74526. **Низковалентный алюминий как продукт анодного окисления в водных растворах. Райёла, Дейвидсон** (Low valent aluminum as a poduct of anodic oxidation in aqueous solution. Raijola Esko, Davidson Arthur W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 556—559 (англ.)

При помощи описанной ранее методики (Davidson A.W., Jirik F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1700; РЖХим, 1955, 3512) показано, что начальная валентность V_i при анодном растворении Al меньше 3. Для р-ров NaCl $V_i = 2{,}51$—2,58, NaBr 2,51, KJ 2,75. V_i практически не зависит от конц-ии р-ра и плотности тока. Предполагается, что на аноде образуется смесь ионов Al^{3+} и Al^{+}, причем последние окисляются водой до Al^{3+} с выделением H_2. В р-рах, содержащих восстанавливающиеся анионы (NO_3^-, ClO_3^-, BrO_3^-), значения V_i ниже, чем в р-рах солей галогенидов (соответственно 2,28—2,39; 2,15—2,24; 2,01—2,03), а кол-во H_2, выделяющегося на аноде, уменьшается. В смесях хлорид + нитрат значения V_i меньше, чем в индивидуальных р-рах; в смеси $NaCl + NaNO_3$ миним. значение V_i (1,91) наблюдается при содержании NaCl 20 мол. %; в смеси $AlCl_3 + Al(NO_3)_3$ миним. значение V_i (1,73) наблюдается при содержании $AlCl_3$ 30 мол. %. В р-ре состава $AlCl_3$ 30 мол. % + $Al(NO_3)_3$ 70 мол. % в анолите образуется темно-серый осадок, который может быть обусловлен наличием металлич. Al, образующегося в результате р-ции диспропорционирования $3Al^+ = 2Al + Al^{3+}$. На Al-аноде происходит восстановление NO_3^-, ClO_3^-, Fe^{3+}. Наблюдается восстановление анолитом (без контакта р-ра окислителя с анодом) (РЖХим, 1955, 3512) аммиачного р-ра $AgNO_3$, р-ров $FeCl_3$ и $KMnO_4$, обусловленное, по мнению авторов, некоторой стабильностью ионов Al^+. Д. К.

74527. **Одновалентный бериллий как продукт анодного окисления. Лафлин, Клейнберг, Дейвидсон** (Unipositive beryllium as a product of anodic oxidation. Laughlin Barbara D., Kleinberg Jacob, Davidson Arthur W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 3, 559—561 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 3512, см. пред. реф.) показано, что при анодном растворении Be в водн. р-рах NaCl (0,2—5,0 н.) частично образуются одновалентные ионы Be^+, которые затем окисляются водой до Be^{2+} с выделением H_2. Эксперим. значения начальной валентности V_i 1,19—1,27. Существование иона Be^+ подтверждается тем, что выделение H_2 продолжается в течение 5—10 мин. после выключения тока; в продолжительных опытах во всем анодном пространстве, кроме белого осадка $Be(OH)_2$, равномерно осаждается черный осадок; показано, что этот осадок представляет собой металлич. Be, образующийся, по-видимому, в результате р-ции диспропорционирования $2Be^+ = Be + Be^{2+}$; анолит после электролиза в р-ре 0,2 н. NaCl способен заметно восстанавливать MnO_4^- до MnO_2 и Ag^+ до Ag в условиях, когда р-ры окислителя не соприкасаются с металлич. анодом. Определены также значения V_i в р-рах $K_3Fe(CN)_6$ (1,35), $KClO_4$ (1,10), $KClO_3$ (0,83—0,90), $NaClO_2$ (1,05—1,27). Д. К.

74528. **Анодное восстановление. II. Превращение 2-метоксифенилмезитилкетона в 2,2'-димезитоилбифенил под действием одновалентного магния. Рауш, Попп, Мак-Юэн, Клейнберг** (Anodic reductions. II. Conversion of 2-methoxyphenyl mesityl ketone to 2,2'-dimesitoylbiphenyl by unipositive magnesium. Rausch Marvin D., Popp Frank D., McEwen William E., Kleinberg Jacob), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 212—214 (англ.)

В продолжение работы (сообщение I, РЖХим, 1955, 16026) проводился электролиз на Mg-электродах в 0,5 *M* р-ре NaJ в пиридине при 40° и плотности тока 0,002—0,015 $а/см^2$. В р-ре без добавки органич. в-ва значение начальной валентности (РЖХим, 1955, 3512) $V_i = 2$. В присутствии 2-метоксифенилмезитилкетона (I) $V_i = 1{,}88$—1,92, а в анолите после гидролиза в 18%-ной HCl обнаружен продукт восстановления I — 2,2-димезитоилбифенил (II) и неидентифицированный полимер. По данным спектрофотометрич. анализа выход I равен 36—40%, считая на кол-во образовавшегося Mg^+. В присутствии II в р-ре $V_i = 1{,}93$—1,96. В этом случае в анолите после гидролиза в HCl обнаружен полимер, похожий на тот, который возникал наряду с II в опытах в присутствии I. Возможно, что полимер образовывался при восстановлении II, который получался из I. Д. К.

74529. Исследование скорости растворения и потенциала растворяющегося цинка в растворах соляной и серной кислот. Сообщение I. Дворкин К. А., Дурдин Я. В., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 4, 99—110

Исследованы скорость растворения (СР) и потенциал растворяющегося Zn (прокатанного и литого) высокой степени чистоты (99,999 ат. %) в р-рах HCl в зависимости от конц-ии к-ты (0,5—8 н.), перемешивания и т-ры (25—45°). При растворении не наблюдалось потемнения поверхности. Прокатанный Zn растворяется равномерно. СР увеличивается с конц-ией к-ты, причем эта зависимость имеет показательный или степенной характер и аналогична зависимости, обнаруженной ранее для Cr, Fe и Cd (Дурдин Я. В. и др., Ж. общ. химии, 1949, **19**, 2131; 1951, **21**, 604; РЖХим, 1956, 28620). Стационарный потенциал смещается в отрицательную сторону с повышением конц-ии HCl. Влияние перемешивания на скорость растворения меньше, чем для диффузионного процесса, и уменьшается с увеличением конц-ии к-ты. Температурный коэфф. СР равен $\sim 7\%$ на 1°. При большой чистоте Zn влияние небольших изменений в его структуре очень сильно сказывается на СР. Литой Zn при аналогичном характере зависимости потенциала и СР от конц-ии к-ты и перемешивания, как и для прокатанного Zn, имеет бо́льшую СР и растворяется неравномерно, причем резко различаются СР верхней и нижней сторон отлитой пластинки. Д. К.

74530. К вопросу о влиянии примесей на скорость растворения кадмия в соляной кислоте. Дурдин Я. В., Николаева С. А., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 4, 83—97

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1956, 28620) изучена зависимость скорости растворения (СР) Cd в HCl от чистоты металла. СР в 5 и 7 н. HCl значительно снижается после первой и второй перегонок металла, а затем остается постоянной. Малые добавки (0,006 и 0,012%) Cu заметно повышают, добавки Pb (0,012%) слегка снижают СР. Показано, что влияние перемешивания на СР Cd, содержащего примеси, значительно меньше, чем в случае чистого Cd; этот эффект объяснен частичным срывом примесей с поверхности Cd при перемешивании р-ра. Авторы считают, что в случае дважды и трижды перегнанного Cd был реализован случай растворения металла, практически свободного от активирующих примесей других металлов. Рассмотрены главные причины, обусловливающие сложность теоретич. расчета влияния малых кол-в примесей на кинетику СР металлов в к-тах. Г. Т.

74531. Образование трещин на хрупком хроме при травлении кислотой. Смит (The fracture of brittle chromium by acid etching. Smith W. H.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 1, 51—53 (англ.)

С целью исследования механизма образования трещин на хрупком отожженном Cr (**I**) во время травления анализировались микрофотографии образцов **I** после травления в различных условиях. Показано, что травление **I** в HCl или катодная поляризация в H_2SO_4 приводят к образованию трещин. Предполагается, что на поверхности **I** при травлении образуются гидриды Cr (**II**), которые из-за своего большого объема вызывают появление под поверхностным слоем трещин, распространяющихся по всему объему **I**. Образование **II** подтверждено рентгенографически. Г. Ф.

74532. Исследование фазового граничного импеданса на электродах из благородных металлов в области адсорбции водорода. I. Активированные платиновые электроды. II. Активированный иридиевый и активированный «состарившийся» родиевый электроды. Брейтер, Каммермайер, Кнорр (Untersuchung der Phasengrenzimpedanz an Edelmetallelektroden im Gebiet der Wasserstoffadsorption I. Aktivierte Platinelektroden. II. Aktivierte Iridium- und aktivierte gealterte Rhodium — elektroden. Breiter M., Kammermaier H., Knorr C. A.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 1, 37—47; № 2, 119—127 (нем.)

I. Измерялось сопротивление (R) в переменном токе различной частоты (ν) активированной анодными импульсами и поляризованной постоянным анодным током гладкой Pt в 8 н. H_2SO_4 при пропускании H_2. При перенапряжении $\eta > 0$ кривые зависимости емкости (C_p) и обратной величины омической составляющей $R(r_p)$ (индекс p означает параллельное включение C и r) от η при различных ν имеют по два максимума (при η 100 и 200 *мв*). Кривые $[C_p, (1/\sqrt{\omega})]$ (ω — угловая частота) и $[(1/r_p), \nu]$ при различных η стремятся к граничным значениям, зависящим от η. При η 400 *мв* C_p практически не зависит от ν. При $\eta \leqslant 0$ кривые $[r_s, (1/\sqrt{\omega})]$ и $[(1/\omega C_s), (1/\sqrt{\omega})]$ (индекс s означает последовательное включение C и r) прямолинейны, причем, при $\eta = -10{,}5$ *мв* обе кривые совпадают, при $\eta = 0$ и $\omega = \text{const}$ $(1/\omega C_s) > r_s$, при $\eta < -10{,}5$ *мв* и $\omega = \text{const}$ $r_s > (1/\omega C_s)$. Выведены ур-ния для C и r и показано хорошее совпадение вычисленных и эксперим. данных во всей области исследованных η. Из полученных данных следует, что при $\eta = 400$ *мв* степень заполнения поверхности Pt адсорбированным водородом равна нулю. При $50 \leqslant \eta \leqslant 400$ *мв* проявляется адсорбция атомарного H, причем, по-видимому, существует несколько видов адсорбции H. При $\eta < 50$ *мв* существенную роль начинает играть диффузия H_2 к поверхности электрода. При $\eta \leqslant -10{,}5$ *мв* имеет место насыщение поверхности атомарным H и основными р-циями являются диффузия H_2 и разряд H^+. С ростом катодного η замедленность р-ции разряда H^+ проявляется все сильнее по сравнению с диффузией H_2. Характер зависимости r_p от η (при $\nu = 2 \cdot 10^4$ *гц*) показывает, что торможение разряда ионов H^+ не только на свободных, но и на занятых участках поверхности относительно мало. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными (Долин П., Эршлер Б., Acta physicochim. URSS, 1940, **13**, 747, РЖХим, 1956, 42822).

II. Измерялось R для активных гладкого Ir- и «состарившегося» Rh-электродов (для Rh результаты измерений сильно зависят от «возраста» электрода) в 8 н. H_2SO_4 при пропускании H_2. При $\eta > 0$ кривые (C_p, η) и $[(1/r_p), \eta]$ при различных ν как для Ir, так и для Rh имеют один максимум при $\eta \approx 70-75$ *мв*; на кривых $[C_p, (1/\sqrt{\omega})]$ и $[(1/r_p), \nu]$ при различных η наблюдаются предельные значения C_p и $1/r_p$. При $\eta < 0$ кривые $[(1/\omega C_s), (1/\sqrt{\omega})]$ и $[r_s, (1/\sqrt{\omega})]$ качественно сходны с соответствующими кривыми для Pt. На основании полученных результатов сделан вывод, что адсорбция H на Ir и Rh имеет место в более узком интервале η, чем на Pt. При $\eta > 150$ *мв* степень заполнения поверхности Ir и Rh водородом равна нулю. Практически полное покрытие поверхности Ir адсорбированным H достигается при $\eta \approx -6{,}5$ *мв*. При $\eta \leqslant 20$ *мв* для Ir и $\eta \leqslant 10$ *мв* для Rh начинает сказываться диффузия H_2; из сопоставления вычисленных и эксперим. данных для η показано, что, начиная от этих значений η и вплоть до η, соответствующих выделению пузырьков H_2, η определяется диффузией H_2 от поверхности электрода. Г. Ф.

74533. Исследование влияния диффундирующего водорода на потенциал железа в щелочных растворах. Багоцкая И. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, 843—846

При помощи описанной ранее методики (РЖХим, 1954, 32164) исследовано влияние электролитич. атомарного водорода (АВ), диффундирующего через Fe-мембрану на исследуемую поверхность на перенапряжение (η) водорода при $i = 8 \cdot 10^{-6}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ *а/см²* и на стационарный потенциал (φ (ст.)) Fe в 5 н. NaOH. Для ускорения начала диффузии и увеличения скорости потока АВ (*I*) на исследуемую поверхность мембраны ее противоположная сторона несколько секунд поляризовалась анодно

(0,03—0,1 $a/см^2$) с последующим наложением катодной поляризации (0,1 $a/см^2$). Установлено, что при $i = 0$ АВ сдвигает φ на 30—50 *мв* в отрицательную сторону относительно $\varphi_{ст}$. При наложении на исследуемую поверхность во время диффузии АВ анодной поляризации ($i = 10^{-4}$ $a/см^2$) φ сдвигается в положительную сторону относительно водородного электрода на 50—70 *мв*, однако диффузия АВ продолжается. После прекращения анодной поляризации φ становится на 70—80 *мв* отрицательнее φ (ст.). При катодной поляризации ($i = 8 \cdot 10^{-6}$ $a/см^2$ $\eta = 0{,}093$ *в*) диффузия АВ увеличивает η на 24 *мв* при $I/i = 5$. С увеличением η при $I/i = const$ возрастание η под влиянием АВ падает и при $i > 10^{-3}$ $a/см^2$ диффузия АВ понижает η на несколько *мв*. При $\eta = 0{,}107$ *в* увеличение I в 10 раз приводит к возрастанию η на 25 *мв*, в то время как при увеличении i в 10 раз η возрастает на 0,120 *в*. Повышение η под влиянием диффундирующего АВ объяснено замедленным разрядом на неоднородной поверхности, частично заполненной Н (адс.), понижение η — электрохим. механизмом удаления Н (адс.) с поверхности электрода по схеме Н(адс.) + $H_2O + e \rightarrow H_2 + OH^-$. См. также РЖХим, 1955, 28578. И. Б.

74534. Кислородное перенапряжение на кобальтовом электроде при больших плотностях тока. Турьян Я. И., Гершкович И. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 600—606

Исследовалось перенапряжение (η) O_2 на вращающемся Co-электроде (Pt, покрытая Co) в 7,5 н. KOH при i от 0,02 до 10 $a/см^2$ и т-рах 0—85°. Воспроизводимые поляризационные кривые (ПК) (η, lg i) при различных т-рах удается получить только после проведения последовательного нагревания электрода от 0 до 85° и охлаждения до 0°, что, по мнению авторов, приводит к достижению устойчивого состояния поверхности электрода. ПК линейны вплоть до $i \approx 5$ $a/см^2$ (коэфф. наклона близок к 2,3 RT/F). При $i > 5$ $a/см^2$ на ПК наблюдается резкий подъем. Для объяснения причин η O_2 на Co принимается замедленное протекание р-ции образования промежуточного высшего окисла CoO_2 и последующее быстрое его разложение. Добавки $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ и $MnO(OH)_2$ (0,0012—0,3%) не изменяют η O_2 при 85°; добавки $Fe(OH)_3$ (**I**) (0,0012—0,14%) изменяют вид ПК и снижают η тем сильнее, чем выше конц-ия **I**; при дальнейшем увеличении конц-ии **I** η остается неизменным, причем максим. снижение η равно ~75 *мв*. Г. Ф.

74535. К вопросу о влиянии индифферентного электролита на разряд ионов цинка. Рейшахрит Л. С., Осьминская А. Т., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 4, 111—116

Полярографически изучено влияние природы и конц-ии фона ($NaClO_4$ (**I**), $NaNO_3$ (**II**), KNO_3 (**III**), $Na_2S_2O_3$ (**IV**), $KNaC_4H_4O_6$ (**V**), KCNS (**VI**) и KBr (**VII**)) на сдвиг $E_{1/2}$ разряда Zn^{2+} на капельном Hg-электроде в присутствии желатины. Для сохранения постоянной ионной силы к р-рам добавлялся KNO_3. Для **I**, **II**, **III** и **VII** получены совпадающие значения $E_{1/2}$ — 1,06 *в* (насыщ. к. э.). С ростом конц-ии **IV** от 0,1 до 1 н. $E_{1/2}$ сдвигается на 65 *мв* в отрицательную сторону. Для **V** в интервале конц-ий 0,01—0,5*M* сдвиг $E_{1/2}$ в отрицательную сторону равен 95 *мв*, в интервале 0,5—1 *M* 165 *мв*; для **VI** в интервале 0,1—1 н. сдвиг $E_{1/2}$ равен 50 *мв*. Высказано предположение, что смещение $E_{1/2}$ в р-рах **IV** и **V** связано с образованием комплексных ионов $Zn(S_2O_3)_2^{2-}$ и $Zn(C_4H_4O_6)_2^{2-}$, и вычислены их константы диссоциации ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-5}$). Для **VI** наличие значительной адсорбции CNS^- на Hg, вызывающей сильное смещение ψ_1-потенциала, по мнению авторов, не дает возможности судить о характере комплексообразования. В. К.

74536. Влияние некоторых поверхностно-активных веществ на процессы полярографического восстановления ионов металлов. Тамамуси, Яманака (The effect of some surface active substances on the polarographic reduction process of metallic ions. Tamamushi Reita, Yamanaka Teruko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 9, 673—679 (англ.)

Максимум Pb^{2+} в 0,1 н. KCl полностью подавляется добавками $2{,}3 \cdot 10^{-6}M$ додецилсульфата Na (**I**). $2{,}3 \cdot 10^{-6}M$ бромистого додецилпиридиния (**II**) ($C_5H_5NBrC_{12}H_{25}$) поверхностно-активное в-во катионного типа), $3 \cdot 10^{-6}$ *M* лаурилового эфира полиоксиэтилена (**III**) и $1{,}1 \cdot 10^{-3}$% желатины (**IV**). Для полного подавления максимума Ni^{2+} требуется $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *M* **I**, $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ *M* **II**, 10^{-6} *M* **III** и $1{,}2 \cdot 10^{-3}$% **IV**. График (E, lg $[i/i_d - i)]$) в присутствии **I—III** искривляется. Эти явления наиболее отчетливы в системе Ni^{2+} — **III** и наименее — в системе Tl^+ — **II**. $E_{1/2}$ Tl^+, Pb^{2+} и Ni^{2+} с ростом конц-ии **I—III** становятся более отрицательными. График зависимости $E_{1/2}$, от конц-ии **I—III** имеет S-образную форму. **II** и **III** не влияют на наклон волны Tl^+, а **I** оказывает лишь слабое влияние. **I—III** не влияют на i_d. **I** при конц-ии $> 10^{-4}$ *M* адсорбируется в области максимума электрокапиллярной кривой (ЭК); добавки **II** вызывают смещение максимума ЭК в положительную сторону и значительное снижение σ на отрицательной ветви ЭК, добавки **III** вызывают смещение максимума ЭК в положительную сторону. Изучена зависимость периода капания в максимуме ЭК от конц-ии добавок. Величины коэфф. α (определены из наклона кривых $\{E, \lg [i/(i_d - i)]\}$), искажение волн и смещение $E_{1/2}$ в отрицательную сторону при добавлении **I—III** указывают на торможение электродных процессов. По мнению авторов, тормозится главным образом перенос электронов в результате изменения строения двойного электрич. слоя в присутствии добавок, а не процессы диффузии. **I—III** как подавители максимумов имеют преимущества перед **IV**, так как они не образуют комплексов с ионами металлов и мало изменяют вязкость р-ров. С. Ж.

74537. Полярография иона триэтилендиамино кобальта (3+) в отсутствие избытка комплексообразователя. Кивало (Polarography of tris-ethylenediaminecobalt (III) ion in the absence of excess of the complexing agent. Kivalo P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2678—2683 (англ.)

Восстановление (В) иона $CoEn_3^{3+}$ (**I**) (En — этилендиамин) в отсутствие избытка этилендиамина протекает полярографически необратимо. Ион $CoEn_3^{2+}$ (**II**), возникающий при В **I**, обратимо и очень быстро распадается до менее сложных комплексов или до иона Co^{2+}, который может подвергаться гидролизу. Эти процессы изменяют $E_{1/2}$ и форму волны, т. е. являются причиной необратимости В **I**. Вычислены теоретич. кривые (i, E) для этого случая (РЖХим, 1956, 68016). При вычислениях использованы известные константы равновесия комплексов Co (2+) и константа гидролиза $Co(OH)_2$. $E_{1/2}$ катодной волны **I** и анодной волны **II**, найденные из осциллографич. полярограмм, совпадают, что указывает на обратимость электронного перехода **I** ⇄ **II**. Проверка природы токов (зависимость их от высоты столба Hg) показала, что токи на всем протяжении волны контролируются диффузией (РЖХим, 1954, 39309). В 1 *M* KCl+0,05 *M* En $E_{1/2} = -0{,}489$ *в* (насыщ. к. э.). Добавка 0,1 *M* NaOH не влияет на $E_{1/2}$. При уменьшении конц-ии **I** $E_{1/2}$ сдвигается в положительную сторону. Теоретич. кривая ($E_{1/2}$, C_I) подобна экспериментальной, но сдвинута в отрицательную сторону. Кривая ($E_{1/2}$, pH) имеет ма-

ксимум (более отрицательное значение $E_{1/2}$) при pH ~ 11. Теоретич. кривая подобна экспериментальной, но расположена отрицательнее ее. При уменьшении конц-ии необратимость волны возрастает в соответствии с теорией. С. Ж.

74538. Потенциалы полуволы ионов металлов на фоне органических оксикислот. I. Бреда, Мейтс, Редди, Уэст (Half-wave potentials of metal ions in organic hydroxyacid supporting electrolytes. I. Breda Ernest J., Meites Louis, Reddy Thomas B., West Philip W.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 4, 390—399 (англ.; рез. нем., франц.)

Сводка данных о $E_{1/2}$, форме волны, степени обратимости р-ции и продуктах р-ции для Ag, As, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, U, V, W, Zn, Al, Au, Ir, Os, Pt, Se и J (JO_3^-) в насыщ. р-рах лимонной, малоновой и винной к-т, в 0,5 *M* кислом малоновокислом Na + 0,5 *M* малоната Na, в 0,5 *M* малонате Na, в 1 *M* малонате Na + 0,2*M* Na_2CO_3 + 0,2 *M* $NaHCO_3$ (pH 10), в 1 *M* малонате Na + 1*M* NaOH и в 1 *M* лактате Na + 1 *M* NaOH. С. Ж.

74539. Изучение индия (3+) полярографическим методом. Часть I. Восстановление индия (3+) в муравьиной кислоте и уксусной кислоте. Накатани (Studies on indium (III) by polarographic method. Part I. Reduction of Indium (III) in formic acid and acetic acid. Nakatani Haruo), J. Sci. Hiroshima Univ., 1955, **A 19**, № 1, 183—191 (англ.)

Полярограммы восстановления 3-валентного In (**I**) в присутствии HCOOH (**II**) и CH_3COOH (**III**) состоят из двух волн. По мнению автора, первая волна связана с восстановлением комплексных ионов **I** с **II** (**IV**) и **I** с **III** (**V**). $E_{1/2}$ этой волны ($E'_{1/2}$) зависит от конц-ии **II** (C_2) или **III** (C_3) и от pH. Приводятся кривые зависимости $E'_{1/2}$ **IV** и **V** от C_2 и C_3 при различных значениях pH, от pH при $C_{2(3)}$ = const, а также от $\lg C_{2(3)}$ при pH = const. Кривые [$E'_{1/2}$, $\lg C_2$] линейны при pH 2,5 и кривые ($E'_{1/2}$, $\lg C_3$) — при pH 3,5. Определено координационное число (*p*) для **IV** и **V** по сдвигу $E_{1/2}$ с изменением $C_{2(3)}$. Из эксперим. данных для **IV** при pH 2,5 и для **V** при pH 3,5 получено *p* = 1, т. е. **IV** и **V** имеют состав соответственно In $(HCOO)^{2+}$ и In $(CH_3COO)^{2+}$. Найдено, что $E_{1/2}$ второй волны, равный — 1,02 *в* (насыщ. к. э.), не зависит от $C_{2(3)}$ и от pH. Предполагается, что вторая волна отвечает восстановлению In^+ до In (Hg). Рассчитано, что в р-ции восстановления **IV** и **V** участвуют 2 электрона, в р-ции восстановления In^+ — 1 электрон. Г. Ф.

74540. Полярографическое поведение металлов в этаноламинах. Часть I. Железо. Субраманья (Polarographic behaviour of metals in ethanolamines. Part I. Iron. Subrahmanya R. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 2, 133—147 (англ.)

Изучалась полярография Fe (3+) в три-(**I**), ди-(**II**) и моноэтаноламине (**III**). В **I** при pH > 9,8 Fe (3+) дает две волны примерно при — 0,9 и — 1,5 *в* (насыщ. к. э.). При pH < 9,8 вторая волна сливается с фоном. Вторая волна при pH 9,8—11 вдвое выше первой. $E_{1/2}$ сдвигаются в отрицательную сторону при снижении pH. Первая волна, судя по величине $E_{3/4} - E_{1/4}$, необратима при pH 8—11, а вторая — необратима при всех pH. Первая волна соответствует восстановлению Fe (3+) в Fe (2+), вторая — восстановлению Fe (2+) до металлич. Fe. При данной конц-ии **I** по мере увеличения конц-ии NaOH $E_{1/2}$ первой волны сдвигается в отрицательную сторону. $E_{1/2}$ первой волны не зависит от конц-ии **I** до 0,1 *M*, а затем становится более положительным. В присутствии NaOH отношение высот волн < 2. В присутствии Na_2CO_3 обе волны четкие; вторая волна вдвое выше первой. $E_{1/2}$ смещаются в положительную сторону при увеличении конц-ии Fe (3+) и в отрицательную сторону при увеличении конц-ии **I**. При низкой конц-ии **I** (0,02 *M*) первая волна обратима. В присутствии NH_4Cl (1 *M*) + + NH_4OH (1 *M*) $E_{1/2}$ возрастает с ростом конц-ии **I** и достигает постоянного значения. Первая волна обратима и вдвое ниже второй необратимой волны. Наиболее удобным для определения Fe (3+) фоном является 0,1 *M* **I** + (0,1—1,0) *M* NaOH. В присутствии CH_3COONa при более высоких конц-иях **I** первая волна обратима, а $E_{1/2}$ более отрицателен. Поведение Fe (3+) в р-рах **II** во многом сходно с поведением в **I**. В присутствии NaOH и Na_2CO_3 $E_{1/2}$ первой волны почти не зависит от конц-ии **II**, а $E_{1/2}$ второй волны с ростом конц-ии **II** становится отрицательнее. Отношение высот волн уменьшается с ростом конц-ии **II**. Растворимость комплекса Fe (3+) с **II** намного ниже растворимости комплекса с **I**. Растворимость комплекса Fe (3+) с **III** настолько низка, что детальное исследование невозможно. Характер изменения $E_{1/2}$ с pH в р-рах **I** указывает на образование комплексов, содержащих триэтаноламмоний-ион, **I** и группы OH^-. С. Ж.

74541. Кинетика полярографического восстановления бензила. Лошкарев М. А., Черников А. И., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 4, 118—124

Исследовалось полярографич. восстановление бензила (**I**) в спиртово-водных (1 : 1) цитратно-фосфатных буферных р-рах при pH 4—8. На всех полярограммах наблюдаются две основные хорошо выраженные волны. Первая волна (ПВ) характеризуется «потенциалом восстановления» (φ), равным — 0,42 *в* (насыщ. к. э.) при pH 4, который сдвигается в отрицательную сторону на 90 *мв* при увеличении pH на единицу. Высота ПВ линейно зависит от конц-ии **I** (*C*) и не зависит от pH. Для второй волны (ВВ) высота волны и φ, равный — 1,0 *в*, не зависят от *C* и pH. Изучена зависимость предельных токов восстановления **I** от т-ры в интервале 28—59°. Полученные результаты удовлетворительно объясняются при предположении, что ПВ характеризует восстановление **I**, а ВВ — восстановление бензоина (**II**), являющегося продуктом восстановления **I**. При этом предполагается, что имеет место совместная адсорбция **I** и **II**, причем **II** обладает более высокой адсорбируемостью, чем **I**. Г. Ф.

74542. Полярографическое поведение моногалоидацетонов. Анализ смесей. Элвинг, Ван-Атта (Polarographic behavior of monohaloacetones. Analysis of mixtures. Elving Philip J., Van Atta Robert E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1908—1913 (англ.)

В изученных условиях ацетон не восстанавливается. Хлорацетон (**I**) при pH 4,6—10,5, бромацетон (**II**) и иодацетон (**III**) при pH 1,5—9,5 дают одну четкую катодную волну. При более высоких pH волны **I**—**III** исчезают благодаря наступающему гидролизу. $E_{1/2}$ равны — 0,14; — 0,35 и — 1,15 *в* (насыщ. к. э.) соответственно для **III**, **II** и **I** и не зависят от pH. i_d пропорциональны $\sqrt{h}$; температурные коэфф. равны 1,5—2,5% на 1 градус в интервале 0—25°. По ур-нию Ильковича вычислено число электронов, участвующих в р-ции (*n*), которое для **I**—**III** оказалось равным 2. Авторы считают, что волны **I**—**III** соответствуют процессу: CH_3COCH_2X + + $2e \rightarrow CH_3COCH_2^- + X^-$; $CH_3COCH_2^- + H^+ \rightarrow CH_3COCH_3$ (X — Cl, Br, J). На волнах **II** и **III** при более высоких конц-иях появляются растянутые максимумы, более четкие в кислых р-рах, не мешающие измерениям i_d. На полярограммах смесей максимумы не наблюдались. При

увеличении ионной силы р-ра (μ) восстановление **I** облегчается, восстановление **II** затрудняется; при $\mu=0,5—2$ $E_{1/2}$ **III** не зависит от μ. При $\mu < 0,5$ $E_{1/2}$ **III** более отрицателен. Определение **III** рекомендуется выполнять в буферных р-рах 0,5 *M* $CH_3COONa+CH_3COOH$ (pH 4,6), 0,18 *M* KH_2PO_4+NaOH (pH 8,2) или 0,5 *M* NH_4Cl+NH_3 (pH 8,8); определение **II** — в р-рах 0,45 *M* $KCl+HCl$ (pH 1,5) или 0,5 *M* NH_4Cl+NH_3 (pH 8,2); определение **I** — в р-рах 0,27 *M* KH_2PO_4+NaOH (pH 7) или 0,18 *M* KH_2PO_4+NaOH (pH 8,2). Для анализа смесей наиболее пригоден ацетатный буферный р-р. С. Ж.

74543. **Каталитическое действие серусодержащих органических соединений в полярографии. Т р к а л** (Katalytické účinky sirných organických sloučenin v polarografii. T r k a l V i k t o r), Chem. listy, 1955, **49**, № 10, 1499—1507 (чеш.). Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 945—954 (рез. нем.)

Изучались полярографические каталитические токи β-аминоэтилмеркаптана, диэтиламиноэтилмеркаптана, тиогликолевой кислоты, бензилмеркаптана, этандитиола, 2,3-димеркаптопропилового спирта, тиофенола, солянокислого *n*-аминотиофенола, *n*. *n*-дитолилдисульфида, диэтиламиноэтилсульфида, диаллилсульфида, тиодигликоля, тиодигликолевой к-ты, фенотиазина, тиофандикарбоновой к-ты и *бис*-α, α'-хлорметилтиофана (**I**) в буферных р-рах солей Co^{2+} и Co^{3+}. В-ва с тиоэфирно связанной S каталитически неактивны. Каталитически активен только продукт р-ции **I** с NH_3. Алифатич. сульфогидрильные соединения, содержащие по крайней мере еще одну свободную или замещенную функциональную группу (— SH, — OH, — COOH или — NH_2), каталитически активны. Простые алифатич. меркаптаны не оказывают каталитич. действия, так как осаждают ионы Co при довольно низких конц-иях. Ароматич. сульфгидрильные соединения каталитически неактивны. В-во может быть каталитически активным, если оно образует достаточно прочный комплекс с Co. Так как Co^{3+} дает значительно более прочный аммиачный комплекс, чем Co^{2+}, то мало в-в способно его разрушить и дать более прочный комплекс. Этим объясняется то обстоятельство, что целый ряд в-в каталитически активны в р-рах Co^{2+}, но не в р-рах Co^{3+}. Каталитич. эффект в р-рах Co^{3+} проявляется в том случае, если в-во достаточно быстро образует комплекс с Co^{2+}, возникающим при восстановлении Co^{3+}; этот эффект наблюдается при значительно более высоких конц-иях, чем в р-рах Co^{2+}. Зависимость величины каталитич. эффекта от конц-ии органич. в-в гиперболическая; график $[(1/h), (1/c)]$ является линейным (*h* — высота каталитич. волны, *c* — конц-ия). С ростом конц-ии Co или NH_3 предельная высота волны растет. V. Kačena

74544. **Полярография стероидов. Часть II. Взаимодействие кетостероидов с гидразинами и первичными аминами. Б р ж е з и н а, В о л к о в а, В о л к е** (Polarographie der Steroide. II. Reaktionen der Ketosteroide mit Hydrazinen und primären Aminen. B ř e z i n a M., V o l k o v á V., V o l k e J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 5, 894—904 (нем.; рез. русс.) См. РЖХим, 1955, 54749.

74545. **Осциллографические полярограммы на твердых электродах. Ц а п и в И. И.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 63—66

С помощью осциллографа ЭО-4 и сконструированной автором одноламповой приставки для преобразования непрерывного пилообразного напряжения в отдельные треугольные импульсы, разделенные промежутками регулируемой величины, получены стабильные осциллограммы (O) ряда катионов и анионов на амальгамированном Ag-микроэлектроде. Стабильность O достигается замыканием ячейки в период между импульсами на сопротивление ~ 100 *ом*; благодаря этому электроды деполяризуются. Экспериментально установлено оптимальное значение коэфф. использования периода $\beta = T_1/T_2 = 0,75—0,85$, где T_1 — длительность импульса, а T_2 — длительность импульса с промежутком. Частота импульсов 20 пер/сек. O Cd^{2+} и Pb^{2+} по форме напоминают обычные полярограммы. На O Cu^{2+} имеется резко выраженный максимум. Br^- и J^- дают двойные и тройные волны. При перемешивании р-ра высота волны немного увеличивается. Высота волны Cd^{2+}, Cu^{2+} и Br^- пропорциональна конц-ии до 10^{-2} *M*, для Pb^{2+} — до $5 \cdot 10^{-3}$ *M*. Для J^- зависимость высоты волны от конц-ии нелинейна. С. Ж.

74546. **Общие принципы полярографии с твердыми электродами и некоторые случаи их практического применения. Н а у м о в В. А., Ш м е л е в Б. А, А в е т и с я н А. А., Ф а й м а н В. Г.,** Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, вып. 8, 244—265

Изложены принципы полярографии с твердыми стационарными и вращающимися электродами. Авторы считают, что при работе со стационарными электродами единственно перспективным методом является метод измерения максим. токов. По этому методу при данном потенциале измеряется максим. ток, соответствующий миним. толщине диффузионного слоя; измерение длится 2—3 сек. В промежутках между измерениями электроды замкнуты накоротко и деполяризуются. Измеренные этим методом (Ag-катод или Pt-игла) полярограммы Cd^{2+}, Zn^{2+} и Pb^{2+} имеют обычный вид; i_d пропорционален конц-ии. Несколько хуже соблюдается пропорциональность между i_d и конц-ией для Cu^{2+}. При работе с вращающимися электродами авторы рекомендуют использовать скорости вращения, превышающие 600 об/мин, так как при этом i_d перестает зависеть от скорости вращения. С Pt- и графитовым катодами и каломельным анодом получены нормальные волны O_2. С графитовым анодом получается одна волна O_2. Удовлетворительные результаты получены с Pt- и амальгамированным Ag-катодами при полярографировании Cu^{2+}. Воспроизводимость результатов с Pb-электродами низкая; i_d не пропорционален конц-ии. Cd^{2+} и Pb^{2+} дают хорошие волны с Pt-электродами. Изучена зависимость потенциала выделения H_2 на Pt от pH; при низких значениях pH выделение H_2 начинается с очень низкого потенциала. При увеличении pH потенциал выделения H_2 сдвигается в отрицательную сторону, достигая максимума при pH 3—6, затем падает, а при pH > 11 вновь сдвигается в отрицательную сторону. С. Ж.

74547. **Полярография в расплавленных солях. Макающийся платиновый микроэлектрод. Ф л е н г а с** (Polarography in fused salts. The dipping platinum microelectrode. F l e n g a s S. N.), J. Chem. Soc., 1956, March, 534—538 (англ.)

Исследован предложенный ранее (Ляликов, Кармазин, Завод. лаборатория, 1948, **14**, 144) макающийся Pt-электрод, в который внесены усовершенствования. Система, состоящая из анодного диска, макающегося и вспомогательного электродов, жестко скреплена и снабжена микрометрич. винтом. Периодич. погружение электрода в расплав достигалось пропусканием регулируемого тока N_2. Фоном служила эвтектич. смесь $NaNO_3$-KNO_3. Т-ра опытов 250—350°. На примере $AgNO_3$ ($2,44 \cdot 10^{-3}$—$6,85 \cdot 10^{-4}$ *Мл*) выяснено, что i_d линейно зависит от т-ры и обратно пропорционален $\sqrt{r}$ ($r = 60/n$, где *n* — число пузырьков N_2 в мин.). Потенциал выделения Ag по отношению к Pt-аноду равен — 0,05 *в*. Из-за сложных гидродинамич. условий макающегося электрода выведенные закономерности носят качеств. характер. Вид кривой ток — время был подтвержден и при помощи осциллографа. Путем амперометрич. титрования определена растворимость AgCl и AgBr в эвтектич. сплаве $NaNO_3$-KNO_3, для чего к исходному расплаву

$AgNO_3$ - $NaNO_3$-KNO_3 добавлялись навески KCl или KBr, и наблюдалось уменьшение высоты полярографич. волны. Произведения растворимости AgCl и AgBr равны соответственно $3{,}95 \cdot 10^{-6}$ и $7{,}15 \cdot 10^{-8}$ *Мл*. Получить полярографич. волны Pb^{2+}, Cu^{2+}, Tl^{+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} и Ni^{2+} не удалось. Ю. Д.

74548. Полярография расплавов. I. Предельные токи в расплавленных электролитах. Човнык Н. Г., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 277—285

Более подробное изложение опубликованных ранее работ (Докл. АН СССР, 1952, **87**, № 6, 1033; РЖХим, 1955, 42693). Ю. Д.

74549 Д. Механизм действия галоидных ионов на растворение кадмия и свинца в кислых растворах. Медведева Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

74550 Д. Исследование осциллографическим и обычным методами кинетики электродных процессов, протекающих на железе и амальгаме кадмия в растворах серной кислоты. Кравцов В. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1955.

74551 Д. Исследование кинетики электродных процессов на хроме, кадмии и амальгаме кадмия в связи с электрохимической теорией растворения металлов. Киш Л. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1956

74552 Д. Исследование свойств расплавленных солей методом электродвижущих сил. Марков Б. Ф. Автореф. дисс. докт. хим. н. Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев, 1956

74553 Д. Изучение расплавов в черной металлургии методами э. д. с. и поляризации. Гаврилов Л. К. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955.

См. также: Электроосаждение металлов 75605. Коррозия 76903, 76905—76907, 76948. Полярография 74408, 74501, 75220, 75236—75238, 75302, 75328, 75388, 75390, 75394, 75397, 75398, 75463, 75464, 75467. Электропроводность 74381, 74624, 74625, 74633, 74645, 75314. Методика электрохим. измерений 75211, 75234, 75417, 75465. Др. вопр. 74470, 74471, 74500

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

74554. Адгезия чистых металлов. Бауден, Роу (The adhesion of clean metals. Bowden F. P., Rowe G. W.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A233**, № 1195, 429—442 (англ.)

Сконструирован прибор для измерения коэфф. адгезии σ_0 (отношение силы адгезии к силе, с которой поверхности были прижаты друг к другу) между полушаровой и плоской поверхностями металла при различных нормальных и тангенциальных нагрузках в высоком вакууме. Металл очищался от поверхностных пленок нагреванием при разрежении 10^{-6} — 10^{-8} *мм* рт. ст. Изучена адгезия Pt, Ni, Au и Ag. Показано, что коэфф. трения растет с т-рой обезгаживания, особенно когда начинается испарение металла. Для совершенно чистых поверхностей изученных металлов при нормальной нагрузке ~ 20 *г*, $\sigma_0 \approx 0{,}25$, что значительно меньше величины, найденной ранее для In (Mc Farlane J. S., Tabor D., Proc. Roy. Soc., 1950, **A202**, 244). Малая величина адгезии твердых металлов объясняется тем, что металлич. мостики, образующиеся при сжатии поверхностей, разрываются из-за упругости металла после снятия нагрузки. При выдерживании металла под нагрузкой при повышенной т-ре его пластичность увеличивается, мостики не разрываются и σ_0 растет, достигая 10 и более. Для Pt, Ni, Au и Ag т-ры θ, при которых наблюдается рост σ_0, равны соответственно 880, 780, 520 и 480° K, что близко к т-рам начала спекания порошка и примерно вдвое ниже абс. т-р плавления металлов. Для In и Pb θ соответствует комнатной т-ре, чем и объясняется большая величина σ_0 этих металлов. Если к нагруженным образцам приложить на некоторое время тангенциальную нагрузку, то площадь контакта увеличивается и σ_0 возрастает. При этом, в первом приближении, соблюдается выведенное авторами с помощью простейшей модели ур-ние $1 + \alpha\mu_1^2 = (\sigma / \sigma_0)^{4/3}$, где σ и σ_0 — коэфф. адгезии при наличии и в отсутствие тангенциальной нагрузки, μ_1 — мгновенное значение коэфф. трения, $\alpha \approx 3{,}0$ — эмпирич. постоянная. И. С.

74555. Монослои ди- и трикарбоновых жирных кислот. Хота, Исемура (The monolayer of di-and tricarboxylic fatty acids. Hotta Hiroshi, Isemura Toshizo.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 90—92 (англ.)

Изучены образованные на поверхностях раздела: А) вода — петролейный эфир и Б) вода — воздух, монослои гексадекан-1,1,2-трикарбоновой (**I**), октадецилмалоновой (**II**), япоповой (ω,ω'-нонадекандикарбоновой, **III**), а также стеариновой (**IV**) к-тами при растекании их р-ров в диметилформамиде или смеси бензола и петр. эфира (9 : 1). Вода содержала HCl в кол-ве 0,01 *моль/л*. Поверхностное давление π измерялось методом погружения пластинки (для А) и отрыва кольца (для Б). В случае А **I** и **II** легко образуют совершенный монослой, в то время как для **III** и **IV** это не может быть достигнуто вследствие частичной их растворимости в неводн. фазе. В случае Б, как известно, **IV** дает совершенный монослой. Пленки **I** и **II** выше определенной величины π, которой соответствует излом на кривой (π, *A*) (*A* — площадь на молекулу) делаются неустойчивыми и растворяются в подложке. При этом постоянные значения π устанавливаются весьма медленно. Прибавление к воде наряду с HCl 0,05 *M* KCl значительно повышает устойчивость пленки. При сжатии пленок **III** наблюдается растворение без излома на кривой. Авторы делают вывод, что изменение ориентации молекул в поверхности может иметь место лишь при надлежащем расположении их неполярных частей. Если имеют место стерич. препятствия, пленка растворяется или разрушается, не испытывая превращений. Б. Т.

74556. Состояние металлических ионов в водных растворах и их поверхностно-химические свойства. III. Реологическое исследование процесса взаимодействия металлических ионов с монослоем стеариновой кислоты. Кимидзука (The state of metal ion in aqueous solutions and its surface chemical effects. III. Rheological study for the effect of metal ions on the monolayer of stearic acid. Kimizuka Hideo.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 123—126 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 18442) сняты кривые зависимости предельного напряжения сдвига и поверхностного давления от площади на молекулу (*A*) для монослоев стеариновой к-ты (**I**) на р-рах, содержащих ионы Al, Ca, Co, Sr и Fe, при разных pH. Показано, что по характеру влияния на механич. свойства монослоя **I** при образовании металлич. мыл, ионы могут быть разделены на две группы в согласии с их влиянием на другие свойства монослоев (РЖХим, 1955, 11382). К первой группе относятся ионы Li, Ca, Sr, Ba, действующие только в щел. области и образующие твердо-конденсированные монослои мыл, реологич. свойства которых могут быть охарактеризованы моделью Фохта. Ионы Th, Fe, Al, Co и Ni, составляющие вторую группу, действуют каждый в определенной для него области pH и образуют расширенные твердообразные монослои, по свойствам соответствующие модели Максвелла. Ионы Na, K, Rb и NH_4, не образующие твердых монослоев, могут быть объединены в третью группу.

Установлена зависимость величины A, при которой возникает отверждение слоя, от pH р-ра для ионов, относящихся к двум первым группам. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 68031. А. Т.

74557. **Размеры молекул, адсорбированных на поверхности раздела бензол — вода. Пилпел** (The sizes of molecules adsorbed at the benzene — water interface. Pilpel N.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 1, 51—59 (англ.)

Измерены по методу отрыва кольца межфазное натяжение на поверхности раздела бензол — вода и криоскопически — понижение т-ры замерзания р-ров некоторых кетонов (ацетофенон, бензофенон, бензил, бензоилацетон, форон, циклогексанон) и спиртов (октанол и деканол). С помощью ур-ния Гиббса определены площади, занимаемые адсорбированными молекулами в мономолекулярных слоях A и по ур-нию состояния слоев $(\pi - \pi_0)(A - A_0) = C$ рассчитаны площади, равные поперечному сечению самих ориентированных молекул (A_0); здесь π — поверхностное давление, π_0 характеризует величину сил сцепления между углеводородными цепями, C — постоянная. Значения A_0 сопоставлены с площадями, соответствующими структурным ф-лам молекул, и высказаны соображения о характере их ориентации на поверхности раздела. А. Т.

74558. **Изучение полимолекулярной адсорбции на плоских поверхностях с помощью измерений емкости. I. Адсорбция на стекле при высоких относительных давлениях. Гарбатский, Фолман** (Multilayer adsorption on plane surfaces by capacity measurements. I. Adsorption on glass at high relative pressures. Garbatski U., Folman M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 793—796 (англ.)

Разработан метод изучения адсорбции на плоских поверхностях. Метод основан на измерениях емкости конденсатора, на обкладках которого происходит адсорбция. Сконструирован прибор, состоящий из двух стеклянных пластинок 22×50 *мм* с тефлоновыми прокладками между ними, укрепленных на расстоянии 0,6 *мм* друг от друга и зажатых между двумя медными пластинками. Изменение емкости такого конденсатора измеряется с точностью $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ $\mu\mu$ *ф* с помощью радиотехнич. схемы. Измерена адсорбция паров воды при относительной влажности p / p_0 0,505—0,9976 и изопропилового спирта при p / p_0 0,2—0,993. При расчете толщины адсорбционного слоя r принято, что из-за шероховатости истинная площадь поверхности стекла в 5 раз больше геометрической. При больших p / p_0 величина r доходит до 400 А и более. При $p / p_0 \to 1$ адсорбция непрерывно переходит в конденсацию жидкости. Полученные результаты хорошо описываются изотермами поляризационной теории адсорбции (Брунауер С. Адсорбция газов и паров. Изд-во ин. лит., 1948, **1**, 205) $\lg (p_0 / p) = K_1 \cdot K_2^r + K_3$. Значения констант ур-ния K_1, K_2, K_3 для воды равны 0,275; 0,991; —0,004; для спирта 0,026; 0,966; 0.004. Величина разности между хим. потенциалом адсорбированного в-ва и молярной свободной энергии в объеме жидкости уменьшается с r экспоненциально, что свидетельствует в пользу поляризационной теории адсорбции полярных в-в. И. С.

74559. **Монослои миристиновой кислоты при низких поверхностных давлениях. Семелюк, Хан, Моррисон** (Myristic acid monolayer at low surface pressures. Semeluk G. P., Hohn J. W. V., Morrison John L.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 5, 609—616 (англ.)

С помощью поверхностных весов чувствительностью до 0,01 *дн см*$^{-1}$ сняты кривые (π, A) газообразных монослоев миристиновой к-ты (**I**) на 0,01 н. HCl в интервале до $A \sim 30 \cdot 10^3$ А^2 и $\pi < 0,25$ *дн см*$^{-1}$. Показано, что в ур-нии состояния $(\pi + \alpha / A^2)(A - \beta) = kT$ величина α / A^2, характеризующая силы бокового сцепления в слое, при $A = 12 \cdot 10^3$ А^2 и $\pi = 0,03$ *дн см*$^{-1}$ равна $2,80 \cdot 10^{-3}$ *дн см*$^{-1}$, что эквивалентно трехмерному давлению в $6 \cdot 10^{-2}$ *ат*. Это значение почти в шесть раз превышает величину $a / v^2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ *ат* для газообразного бутана. При $A < 6000$ А^2 в первые минуты после растекания монослой, как показывают измерения π и поверхностного потенциала, является неоднородным и состоит из отдельных островков нерастекшейся **I**. Сопоставление полученных результатов с данными о существовании в газообразных монослоях **I** стабильных комплексов из двойных молекул (Moss S. A., Rideal E. K., J. Chem. Soc., 1933, 1525) привели авторов к выводу, что такие комплексы могут существовать только при поверхностной конц-ии **I** в монослое не ниже некоторого критич. значения ее, соответствующего величине $A \sim 7000$ А^2. Установлено, что природа р-рителя, из которого производится растекание, играет существенную роль при исследовании монослоев при низких давлениях; в частности, петр. эфир более удобен для исследования поверхностного потенциала, так как полностью испаряясь с поверхности, он, в отличие от бензола, сам не оказывает влияния на потенциал. А. Т.

74560. **Поверхностная активность на поверхности раздела: органическая жидкость — воздух, Эллисон, Зисман** (Surface activity at the organic liquid/air interface. Ellison Alfred H., Zisman W. A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 416—421 (англ.)

С помощью поверхностных весов, изготовленных из тефлона, исследована зависимость поверхностного давления π от площади на молекулу A для нерастворимых монослоев ряда органич. в-в на поверхности неводн. жидкостей — *н*-гексадекана, парафинового масла и трикрезилфосфата. Изучены полиметилсилоксан и его производные, белок (зеин), органич. силикаты, полиалкиленовые эфиры, полиакрилаты, органич. соединения фтора и др. Показано, что эти соединения поверхностноактивны и растекаются на исследованных подкладках. Полученные данные, характеризующие ориентацию и степень упаковки молекул в монослоях, сопоставлены с соответствующими данными для монослоев на поверхности воды. Установлено что обычное выражение для коэфф. растекания $S = \gamma_1 - (\gamma_2 + \gamma_{12})$ применимо к исследованной поверхности раздела и позволяет точно определять межфазное натяжение γ_{12}. На основании полученных результатов дано объяснение эффекту гашения пены в органич. жидкостях с помощью полиметилсилоксанов. А. Т.

74561. **Поверхностное натяжение аммиака и аммиачных растворов галогенидов щелочных металлов. Стэрс, Сиэнко** (Surface tension of ammonia and of solutions of alkali halides in ammonia. Stairs R. A., Sienko M. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 920—923 (англ.)

Методом максим. давления в пузырьках по Сегдену измерено поверхностное натяжение σ жидкого аммиака в интервале т-р t от -75 до $-40°$. Полученные результаты описываются эмпирич. ур-нием: $\sigma = 23,41 - 0,3371\, t - 0,000943\, t^2 \pm 0,15$ *дн / см*. Добавление к аммиаку NaCl, NaBr, KBr и KJ в конц-ии c повышает σ на величину $\Delta\sigma = Ac + Bc^2$, причем A равно соответственно 2,79; 2,76; 2,44; 1,52; B равно $-5,96$; $-2,67$; $-1,79$; $+0,16$. Величина A закономерно уменьшается с увеличением поляризуемости ионов $(\Sigma\alpha)$, как это наблюдается для водн. р-ров тех же солей, однако имеет почти вдвое большее значение. Величина B убывает обратно пропорционально $\Sigma\alpha$, в то время как для всех соответствующих р-ров $B = 0$. Полученные результаты авторы трактуют в свете теории Бьеррума и приходят к выводу, что B обратно пропорционально константе диссоциации электролита. Б. Т.

74562. **Определение поверхностного натяжения рубидя путем измерения поверхностной диффузии. Регенер**

(Bestimmuug der Oberflächenspannung des Rubidiums aus Erscheinungen der Oberflächendiffusion. W e g e n e r H o r s t), Z. Phys., 1956, **143**, № 5, 548—558 (нем.)

Методом конденсации паров Rb на кварце (**I**) изучена поверхностная диффузия (ПД) Rb на **I** (см. также РЖХим, 1956, 9143, 15755, 15756). Исходя из ф-лы Кельвина для данного случая $p(\varphi) - p_\infty = p_\infty \zeta / \varphi$ (1) ($p(\varphi)$ — давление пара над лежащей на **I** малой каплей (К) Rb с диаметром основания $\varphi = R / 2 \sin\theta$; R — радиус кривизны К; θ — угол смачивания; $\zeta = 4\sigma m \sin\theta / dkT$; σ — поверхностное натяжение; m — масса молекул и d — плотность К), автор вывел ур-ния, описывающие ПД Rb на **I**, но слишком сложные для получения практич. числовых результатов. Однако автором теоретически показано, что поток ПД от К с диаметром φ к окружающим ее большим К с диаметрами $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \ldots$ математически эквивалентен потоку электричества от металлич. цилиндрич. электрода с диаметром $\varphi \cdot n$ (n — произвольный коэфф. увеличения) к окружающим его электродам с диаметрами $\varphi_1 \cdot n$, $\varphi_2 \cdot n$, $\varphi_3 \cdot n \ldots$ Это позволило построить электролитич. ячейку, моделирующую ПД, и с помощью простых измерений электрич. величин изучить кинетику ПД при уменьшении малых капель Rb за счет роста больших К. Проведено 3 серии опытов при 39,5°, в которых через каждые 15 мин. снимались микрофотографии одного и того же участка кварца с уменьшающейся К в центре. По микрофотографиям строились соответствующие электролитич. ячейки и производились измерения, позволившие определить функцию $N(\varphi)$, изменяющуюся во времени согласно ур-нию $\alpha\zeta(t_0 - t) / 2c = N(\varphi)$ (2), где $\alpha = RT_s^2 (1 / Q_s) \lim_{T \to T_s} [D(\rho(\text{ж.}) - \rho(\text{тв.}) / (T_s - T)]$ (3); $c = M\varphi^3 = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\pi d / 24 \sin^3\theta$ (4); Q_s — теплота плавления Rb; D — коэфф. ПД Rb на **I**, ρ (ж.) и ρ (тв.) — поверхностная конц-ия Rb по периметру переохлажд. жидкой и затвердевшей капли Rb, T_s — т-ра плавления Rb; M — масса К в момент времени t. α определялось экспериментально по температурной зависимости произведения $D(\rho(\text{ж.}) - \rho(\text{тв.})$, а величина c вычислялась по эксперим. измеренным M и φ для одной и той же К. Отсюда вычислялось ζ и, далее, σ_{Rb}, равное при 39,5° 77 ± 5 *эрг/см²*. З. В.

74563. Влияние поверхностных пленок на углы поляризации пирита, угля и плавикового шпата. У и л а н, У и л к и н с о н (The effect of surface films on the polarizing angles of pyrite, coal and fluorspar. W h e l a n P. F., W i l k i n s o n R. P.), Bull. Inst. Mining and Metallurgy, 1954, № 575, 1—10, 119—121 (англ.)

С целью изучения поведения реагентов в процессе флотации разработан метод и сконструирован прибор, при помощи которого измеряются углы поляризации (УП) образцов в воздухе и в р-ре. УП полированного образца пирита, равный в воде 72,1—74,1°, значительно изменяется в р-ре ксантата, что указывает на сорбцию ксантата. В р-ре терпинеола угол не изменяется. Смесь этих реактивов вызывает такие же изменения, как один ксантат. Подобно последнему влияет диэтилдитиокарбамат Na. Изменение УП угля мало, но несомненно. В случае плавикового шпата оно лежит в пределах ошибок опыта. Л. Х.

74564. Изменения краевого угла смачивания и строения адсорбционных слоев жирных кислот в зависимости от длины их молекул и плотности упаковки. Б и г е л о у, Б р о к у э й (Variation of contact angle and structure with molecular length and surface density in adsorbed films of fatty acids. B i g e l o w W. C., B r o c k w a y L. O.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 1, 60—68 (англ.)

В развитие прежних работ (Bigelow W. C. и др., J. Colloid Sci., 1946, **1**, 513; 1947, **2**, 563) авторы исследовали олеофобные свойства адсорбционных слоев (АС) жирных к-т (от лауриновой до бегеновой) в зависимости от длины и ориентации, а также от плотности упаковки их молекул. АС получались на поверхности покровных стекол путем погружения их в р-ры к-т в гексадекане разных конц-ий c ($10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$ *M*) на разное время τ. Смачивание АС каплей гексадекана оценивалось по величине краевого угла натекания θ, который определялся из максим. значений высоты h и ширины w капли по ф-ле $\operatorname{tg}\theta / 2 = 2h / w$. Строение АС исследовалось электронографически. Показано, что для всех к-т максим. значение θ одно и то же: 43—44°, причем оно достигается при $\tau \geqslant 5$ сек. и при достаточных c, тем бо́льших, чем короче цепь. При более низких c олеофобные свойства АС не проявляются. Из этого следует, что основную роль играет плотность упаковки молекул в АС, а не их размеры, что согласуется с представлением о том, что олеофобность определяется свойствами внешней поверхности АС с малой поверхностной энергией, по которой углеводородные жидкости не растекаются. Небольшой наклон углеводородных цепей (2° у арахиновой к-ты и 8° у миристиновой), обнаруженный электронографич. измерениями, и влияние на ориентацию молекул шероховатости подкладки может, по мнению авторов, проявиться на зависимости олеофобных свойств АС от длины адсорбированных молекул. А. Т.

74565. Поверхностная химия $Cr_2O_3 - Al_2O_3$. В о л ц, У э л л е р (Surface chemistry of chromia—alumina. V o l t z S t e r l i n g E., W e l l e r S o l W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4701—4703 (англ.)

Изучена адсорбция O_2 при 500° и H_2 при — 78 и 500°, кол-во избыточного кислорода, изменение веса и кол-во образовавшейся H_2O при окислении и восстановлении алюмохромового катализатора (**I**), содержащего 20% Cr_2O_3, нанесенной на γ-Al_2O_3. Адсорбция O_2 и кол-во избыточного O_2 близки по величине на **I** и на чистом Cr_2O_3 (РЖХим, 1955, 18449). Адсорбция H_2 при 500° на восстановленном **I** в несколько раз меньше, чем на Cr_2O_3, а при —78° не обнаружена. Предположено, что Al_2O_3 стабилизирует состояние Cr^{3+}, препятствуя восстановлению его водородом. Адсорбция O_2 на окисленном **I** значительно превышает адсорбцию на Al_2O_3 и может быть использована для определения уд. поверхности Cr_2O_3 в смеси. Таким способом показано, что Cr_2O_3, нанесенная на Al_2O_3, имеет втрое бо́льшую поверхность, чем в чистом состоянии. О. К.

74566. О взаимодействии между поверхностью сублимированных пленок никеля и адсорбированными атомами ксенона. З у р м а н, Д и р к, Э н г е л ь к е, Г е р м а н, Ш у л ь ц (Über die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche aufgedampfter Nickelfilme und adsorbierten Xenonatomen. S u h r m a n n R., D i e r k E. - A., E n g e l k e B., H e r m a n n H., S c h u l z K.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 127—128 (нем.)

Фотоэлектрическими измерениями подтверждено обнаруженное Миньоле (Mignolet J. C. P., Disc. Faraday Soc., 1950, № 8, 105, 326, с помощью измерения контактной разности потенциалов, уменьшение на $\sim 0{,}8$ *эв* работы выхода φ электрона при адсорбции Xe на сублимированных пленках Ni при 90° К. Отдельными измерениями показано, что сопротивление R пленки при адсорбции Xe увеличивается на $\sim 0{,}6\%$. Уменьшение φ с одновременным увеличением R нельзя объяснить ни переходом электрона, ни простой поляризацией электронного облака Xe при адсорбции. Исходя из того, что и диам. атома Xe и постоянная решетки Ni равны $\sim 3{,}5$ A, авторы объясняют полученные результаты внедрением атомов Xe в решетку между атомами Ni, в результате чего атомы Xe поляризуются, а соседние атомы Ni раздвигаются, что ведет к уменьшению φ и росту R. Авторы полагают, что наблюдавшаяся ранее «хемосорбция» азота (диам. молекул $\sim 3{,}2$ A) при 90° К на пленке Ni, сопровождающаяся обратимым увеличением R, объясняется подобным же образом. З. В.

74567. Физическая химия. Адсорбция в жидкой фазе. Исэмура (物村壽學. 液相吸着, 伊勢理化 三), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 2, 9—11 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 24 назв. В. А.

74568. О кислотно-основном механизме адсорбции на силикагеле. Киселев А. В., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 6, 1046—1049

Изложено представление о том, что физ. адсорбционные силы (ориентационные, индукционные и дисперсионные) недостаточны для описания многих случаев адсорбции, сопровождающейся дополнительно образованием более или менее стойких молекулярных комплексов адсорбата и адсорбента. Такая хим. адсорбция в случае силикагеля (СГ) и алюмосиликагеля (АСГ) представляет собой взаимодействие кислотно-основного типа, в котором главная роль принадлежит протонодонорным свойствам поверхностных гидроксилов СГ и АСГ. Протоноакцепторная (электронодонорная) функция в молекулах адсорбата осуществляется при этом, напр., атомами O, N или π-электронами в случае воды (спиртов), аминов, ароматич. и непредельных углеводородов соответственно. Адсорбция в-в, вступающих с СГ во взаимодействие кислотно-основного типа, резко уменьшается при дегидратации СГ в результате удаления протоноакцепторных центров. Высказано предположение, что кислотно-основной механизм адсорбции имеет (хотя и меньшее) значение и в случае графитовых тел, обладающих электронодонорными свойствами, и зависит от наличия и характера поверхностных окислов, а также при адсорбции на иных адсорбентах с слабо выраженной кислотной или основной функцией. З. В.

74569. Исследование алюмогеля с большой удельной поверхностью. Имелик, Матьё, Претр (Etude d'un gel d'alumine à grande surface sp cifique. Imelik Boris, Mathieu Michel-Vital, Prettre Marcel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1885—1888 (франц.)

Рентгенографически и методом низкотемпературной адсорбции N_2 изучено влияние старения в кислой (0,1 н. HNO_3, HCl и H_2SO_4), нейтр. (дистилл. H_2O) и щел. (0,1 н. NaOH) средах и термич. обработки на структуру аморфного алюмогеля (АГ) с большой уд. поверхностью (S), полученного и описанного ранее (РЖХим, 1956, 28537). При старении в к-тах S быстро убывает и значительно изменяется обычная рентгенограмма АГ. Старение в H_2O и 0,1 н. NaOH ведет к обычному превращению: аморфный АГ → псевдобемит (за 3 часа S убывает с 600 до 200 $м^2/г$) → бемит → байерит → гидраргиллит. Термич. обработка дает более устойчивый АГ, причем при очень медленном нагреве уже при 350° получается отличающийся от описанных в литературе стабильный безводн. гель Al_2O_3 (средний радиус пор $\bar{r}$ = 10—13 A), а при подъеме т-ры со скоростью 8,5°/мин безводный гель образуется лишь при 600°, S убывает быстрее и $\bar{r}$ = 22 и 30 A при 500 и 700°, соответственно; первоначальная изотерма I типа по Брунауэру изменяется в тип IV. З. В.

74570. Влияние катионов и pH гидрогеля кремневой кислоты на структуру сухого силикагеля. Неймарк И. Е., Слинякова И. Б., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 219—226

По изотермам сорбции паров CH_3OH, кажущейся плотности и статич. активности силикагелей (СГ) изучено влияние pH гидрогелей и адсорбции металлич. катионов (МК) гидрогелями кремневой к-ты, полученными из кислых и нейтр. золей, на пористую структуру СГ. При pH $\leqslant$ $\leqslant$ 5,0 структура СГ не меняется; при изменении pH от 4,5—5,0 до 8,0 в присутствии МК размеры и общий объем пор (V_s) СГ постепенно растут; при 8,0 $\leqslant$ pH $\leqslant$ 10,6 образуются крупнопористые СГ с одинаковым V_s. Полученные результаты объяснены усилением ионообменной адсорбции МК с ростом pH, что ведет к уменьшению гидрофильности гидрогеля и усилению агрегации мицелл, укрепляющей скелет гидрогеля и обусловливающей образование крупнопористого СГ. З. В.

74571. Теплоты адсорбции из растворов, рассчитанные по теплоте погружения. Янг, Чессик, Хили (Heats of adsorption from solution from heat of immersion data. Young G. J., Chessick J. J., Healey F. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 394—397 (англ.)

Исследована энергетика адсорбции *н*-бутилозого спирта из водн. р-ров на саже графон. Измерены изотерма адсорбции, теплота растворения бутанола в воде и теплота погружения графона в этот р-р. Из полученных данных вычислены теплоты смачивания Q поверхности графона р-рами бутанола различной конц-ии. Q может быть вычислено также по ур-нию, выведенному из рассмотрения простой модели, и результаты расчета очень хорошо согласуются с опытными значениями Q, что служит подтверждением правильности предположений, лежащих в основе принятой модели. В. А.

74572. Калориметрическое определение теплоты реакции соляной кислоты с шерстью. Дербишер, Питерс (Calorimetric determination of the heat of reaction of hydrochloric acid HCl with wool. Derbyshire A. N., Peters R. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1081—1090 (англ.)

Измерена теплота Q р-ции HCl с обезжиренной, нейтрализованной до pH 5,0—5,5 и высушенной на воздухе шерстью при 25° в 0,19 M р-ре NaCl и в отсутствие соли; в первом случае кол-во связанной HCl H = 0,09—0,72 ммоля на 1 $г$ шерсти, во втором H = 0,03—0,70. В начальной стадии адсорбции HCl Q пренебрежимо мала, но с повышением H Q возрастает пропорционально H. В солевых р-рах Q заметно меньше, чем в отсутствие соли. Обнаружен полный параллелизм между изменениями Q и работой растяжения шерстяного волокна, погруженного в р-р HCl, при возрастании H (Speakman, Hirst, Trans. Faraday Soc., 1933, **29**, 148). Авторы полагают, что в начальной стадии сорбции к-ты ионы H^+ соединяются со свободными карбоксилами гистидиновых групп шерсти и что этот процесс идет с ничтожным тепловым эффектом. В отсутствие соли карбоксильные и основные группы шерсти образуют «солевые связи»; при разрыве их под действием HCl указанные группы освобождаются и соединяются соответственно с ионами H^+ и Cl^- с выделением значительного кол-ва тепла: Q р-ции HCl + солевая связь при 25° равна 30 *ккал/моль*. Результаты определения Q в отсутствие соли хорошо согласуются с вычисленными из кривых титрования шерсти HCl при 0° и 25°. Н. Ф.

74573. О некоторых вопросах динамики адсорбции во взвешенном слое адсорбента. Романков П. Г., Лепилин В. Н., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 4, 548—553

Измерялось время защитного действия θ при адсорбции паров бензола и хлористого этила зернами промышленных марок адсорбентов (БАУ, АГ, АР и силикагель ШСМ), поддерживаемыми во взвешенном состоянии быстрым током воздуха. Установлено, что зависимость θ от высоты L взвешенного слоя адсорбента выражается упрощенным ур-нием Н. А. Шилова в форме $\theta = KL$ без дополнительного слагаемого. Вследствие беспорядочного перемешивания зерен адсорбента отсутствует послойность его насыщения, и поэтому к моменту проскока кол-во в-ва, поглощенного единицей веса сорбента, не зависит от l; вследствие сильно развитой турбулентности улучшается теплоотдача, и т-ра повышается на $\geqslant$ 5—10°, тогда как в неподвижном слое она повышается на 30—50°. Метод взвешенного слоя позволяет применять в 3—4 раза бо́льшие скорости воздушного потока, чем при неподвижном слое, что позволяет значительно интенсифицировать процесс адсорбции. В. А.

74574. Исследование в области адсорбции солей активированным углем. Беленький М. С., Алхазов Т. Г., Азэрб. Сэнае инст. эсэрлэри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1956, вып. 12, 106—117 (рез. азерб.)

Измерена кинетика (при 14 и 29°) и температурные коэфф. k адсорбции (А) ионов Ag^+ из 0,015 н. водн. р-ров $AgNO_3$, $AgNO_2$, Ag_2SO_4 и CH_3COOAg на обычном активном угле (АУ), обработанном кипящей HNO_3 и отмытом H_2O (**I**), и на беззольном АУ из сахара, активированном CO_2 при 830° до обгара 13,2% (**II**). Показано, что величина А сильно зависит от природы аниона, а кинетика и k — также от сорта АУ. На **I** А $AgNO_3$ и $AgNO_2$ растет, а А CH_3COOAg — убывает с понижением т-ры; для Ag_2SO_4 $k = 0$. На **II** $k \approx 0$ практически во всех случаях. Предложено эмпирич. ур-ние $A_t = at/(1 + bt)$ (A_t означает А в момент времени t, a и b — постоянные), хорошо описывающее кинетику А ионов Ag^+ на **I**. З. В.

74575. Гигроскопичность золы активного угля. 1. Сорбция водяного пара вблизи насыщения и насыщенного пара бензола, смешанного с сухим воздухом, на поверхности золы. Исобе, Такидзава (Studies on the relative hygroscopicity of ash of charcoal. I. Sorption of water vapour at relative humidities near saturation and that of benzene vapour at saturation pressure in dry air on ash surfaces. Isobe Hajime, Takizawa Masao), 科學研究所報告. Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1953, **29**, № 1, 67—71 (япон.); Abstrs kagaku-kenkyu-jo hōkoku, 1953, **23**, № 1, 5 (англ.)

Показано, что зола активного угля более гигроскопична, чем эта же зола после экстракции водой. Это объясняется тем, что пары H_2O поглощаются в массе растворимых щел. составляющих золы, а при их отсутствии происходит только поверхностная адсорбция H_2O. Это подтверждается тем, что адсорбция C_6H_6 золой не изменяется при экстрагировании. З. В.

74576. Сорбция йода целлюлозой из органических растворителей. Читале (Adsorption of iodine on cellulose from organic solvents. Chitale A. G.), Current Sci., 1956, **25**, № 3, 85—86 (англ.)

Ввиду того что целлюлоза набухает не только в воде, но и под действием сорбируемых в-в, для разделения этих двух эффектов предложено производить сорбцию различных в-в целлюлозой из неводн. р-рителей. Для испытания исходное ненабухшее волокно обрабатывается 30 *мл* р-ра йода в ацетоне или бензоле (на навеску 0,3 *г* сухого волокна). После сорбции остаток J в р-ре определяется и вычисляется кол-во сорбированного целлюлозой J. Таким же образом определяется сорбция J набухшим волокном, которое до опыта промывается сперва ацетоном, затем бензолом. Изотермы сорбции J набухшими и ненабухшими вискозными волокнами имеют S-образную форму, причем сорбция J из бензольного р-ра больше, чем из метанольного, для ненабухших волокон и меньше — для набухших. Разница в поведении набухших и ненабухших волокон объясняется тем, что J сорбируется по ОН-группам целлюлозы, которые при набухании в метаноле оказываются занятыми р-рителем. А. П.

74577. Метахроматическое взаимодействие красителя с субстратом. Сюльвен (Metachromatic dye-substrate interactions. Sylvén Bent), Quart. J. Microscop. Sci., 1954, **95**, № 3, 327—358 (англ.)

Приведены результаты спектрофотометрич. и микроскопич. исследования агрегатов, образующихся при взаимодействии основного красителя азура А (**I**) с различными соединениями. Необходимыми факторами, обусловливающими метахроматич. сдвиги в спектрах поглощения этих агрегатов, являются упорядоченное расположение молекул красителя, высокая плотность электроотрицательного заряда поверхности субстрата (межзарядное расстояние ~5А) и наличие воды. Показано, что моно-, ди- и полисахариды, не имеющие свободного заряда, не дают метахроматич. окрашивания, тогда как замещ. полисахариды, содержащие группы COO^-, CH_2COO^-, OPO_3^{2-} или OSO_3^{2-} (пектиновые к-ты, эфиры целлюлозы и др.), вызывают эту р-цию. Степень метахромазии (МХ) и ее устойчивость по отношению к NaCl и этанолу зависят от типа и числа замещающих групп и величины отношения **I** : субстрат. Желатина, сывороточные альбумины и глобулины и фибриллярные белки в большинстве случаев дают неустойчивую МХ. Приведены данные о метахроматич. взаимодействии **I** с некоторыми неорганич. солями. Автор считает, что МХ объясняется особой агрегацией молекул красителя, вызванной образованием новых межмолекулярных связей. Ю. М.

74578. Хроматографический анализ на фильтровальной бумаге. VIII. Условия для электрофореза на бумаге. 1. Мори, Кимура. IX. Условия для электрофореза на бумаге. 2. X. Новый метод количественного анализа с помощью фильтровальной бумаги (количественный мостик). 3. Мори (ペーパークロマトグラフ分析法の研究. 第 8 報. 沪紙電氣泳動に於ける泳動値に及ぼす諸条件に就いて. その 1 森五彥,木村睦男,第 9 報. 沪紙電氣泳動に於ける泳動値に及ぼす諸条件について. その 2 第 10 報. 定量橋による定量法について. その 3. 森五彥), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954., **74**, № 2, 179—181, 181—194, № 5, 525—527 (япон.; рез. англ.)

VIII. Установлены условия воспроизводимости при определении смещения пятен красителей, употребляемых в пищевой промышленности, при электрофорезе на бумаге. Исследовано влияние сортов фильтровальной бумаги. Результаты представлены в виде таблиц.

IX. Исследовано влияние напряжения и силы тока на подвижность красителя тартразина при электрофорезе на бумаге в аппаратах различной конструкции. Показано, что при колич. обработке результатов нельзя пренебрегать величиной побочного тока, протекающего в зоне контакта между бумагой и прижимающими стеклами.

X. Описан метод колич. фотоколориметрич. анализа бумажных хроматограмм, основанный на принудительном растягивании окрашенных зон при прохождении р-ров через узкие «мостики» фильтровальной бумаги, ограниченные парафиновыми барьерами, вследствие чего кривые оптич. плотности делаются более четкими. Установлены оптимальные условия для производства подобных определений. В. А.

74579. Свойства крахмала как молекулярного сита. Линдквист, Стургордс (Molecular-sieving properties of starch. Lindqvist Börje, Storgårds Torsten), Nature, 1955, **175**, № 4455, 511—512 (англ.)

Колонка с крахмалом использована для хроматографич. анализа фракций в цитратном экстракте сыра. Обнаружены два пика, которые, путем сравнения с электрофореграммой, авторы приписывают фракциям аминокислот и пептидов с мол. в. ⩽500. Более высокомолекулярные фракции (до мол. в. 13 000) не проникают в крахмальный слой, который, таким образом, действует в качестве молекулярного сита и может применяться для фракционирования в-в по мол. весу. В. А.

74580. Газожидкостная хроматография. Метод разделения и идентификации летучих веществ. Джеймс (Gas — liquid chromatography. A method of separation and identification of volatile materials. James A. T.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 4, 111—112, 114 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 18466, 48631.

74581. Газожидкостная хроматограмма. Джеймс (The gas—liquid chromatogram. James A. T.), Endeavour, 1956, **15**, № 58, 73—78 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 18466, 48631.

74582. Лабораторные применения ионообменных смол. Моррис, Стакки (Laboratory applications of ion exchange resins. Morries P., Stuckey R. E.), Lab. Practice, 1956, **5**, № 4, 129—133 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы РЖХим, 1956, 61225 описано применение ионитов в препаративной органич. химии: разделение альдегидов и кетонов в форме бисульфитных соединений, сахаров, алкалоидов, органич. к-т; удаление мешающих ионов; использование ионитовых мембран при электролизе. В. А.

74583. Исследования анионного обмена. III. Ni (2+) в водной соляной кислоте и в р-рах хлористого лития. Хербер, Эрвин (Anion-exchange studies. III. Ni (II) in aqueous hydrochloric acid and lithium chloride. Herber Rolfe H., Irvine John W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 905—907 (англ.)

В отличие от остальных элементов первого переходного периода, Ni не обладает способностью сорбироваться анионитами из конц. р-ров HCl или LiCl вследствие того, что он не образует отрицательно заряженных комплексов в этих р-рах. Это подтверждается исследованием спектров поглощения: из наблюдаемой зависимости высоты максимумов поглощения от активности Cl^- делается вывод, что в р-рах, вплоть до 11 *M* HCl, $HClO_4$ или LiCl, существуют только катионы Ni^{2+} и $NiCl^+$. Это отмечается как аномалия, поскольку Ni (2+) отличается высокой координирующей способностью по отношению ко многим аддендам. В опытах на колонках с анионитом дауэкс-1 Ni^{2+} элюируется даже легче, чем несорбируемый элемент сравнения Na^+, вследствие большей легкости доннановского поглощения последнего набухшим полимером ионита. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 50429. В. А.

74584. Влияние поглощения электролитов на константу равновесия при обмене натрия на водород на дауэксе-50 Бауманн, Арджерсингер (Influence of electrolyte uptake on the equilibrium constant for the sodium-hydrogen exchange on dowex 50. Baumann Elizabeth W., Argersinger William J., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1130—1134 (англ.)

При взаимодействии катионита (К) с р-ром электролита (Э) происходят 3 процесса: 1) эквивалентный обмен ионов между К и Э до наступления равновесия; 2) поглощение или отдача набухшим К части воды и 3) поглощение некоторого кол-ва внешнего Э набухшим К. Продолжая начатые ранее (РЖХим, 1955, 42722) исследования по термодинамике ионного обмена, авторы анализируют роль 3-й стадии процесса при вычислениях термодинамич. константы *K* ионного обмена, вводя в выражение lg *K* член, содержащий логарифм отношения коэфф. активности *f* в фазе *K*, раскрывая его как функцию активности a_w воды в форме, более точной чем в работе Гейнса и Томаса (РЖХим, 1954, 17882). Измерение поглощения NaCl при обмене Na^+ на H^+ на дауэксе-50 (8% ДВБ) показало, что внесение соответствующей поправки практически не сказывается на вычисленных значениях *K*. При вычислении $\lg f_A$ хорошее приближение дает выражение: $\lg f_A = -(n_A \lg a_w)_{N_A=1}$, где n_A — число молей воды, а N_A — число молей катиона A^+, поглощенных одним эквивалентом К. В р-рах NaCl + HCl ионной силы 1,0; 0,5 и 0,1 значения *K* равны соответственно: 1,52; 1,55 и 1,57; точность определений не превышает 2—3%. В. А.

74585. Исследования ионообменных смол. XV. Коэффициенты избирательности метакриловокислых смол по отношению к катионам щелочных металлов. Грегор, Гамильтон, Оза, Бернстейн (Studies on ion exchange resins. XV. Selectivity coefficients of methacrylic acid resins toward alkali metal cations. Gregor Harry P., Hamilton Mary Jane, Oza Ramesh J., Bernstein Fabian) J. Phys Chem., 1956, **60**, № 3, 263—267 (англ.)

В развитие предыдущей работы (сообщение XIV, РЖХим, 1956, 22140) определены практич. моляльные коэфф. избирательности K_d при обмене катионов Li^+, Na^+ и K^+ на образцах метакрилатного катионита (МК) с различной степенью поперечной связанности полимера (определяемой содержанием в них ДВБ) тремя различными способами (из р-ров гидроокисей, из буферного р-ра с pH 7 и из смешанного р-ра хлоридов с гидроокисями). Найдено, что $\lg K_d$ почти линейно зависит от степени замещения *X*, причем прямые пересекают ось абсцисс и знак $\lg K_d$ меняется. Наклон прямых увеличивается с повышением процента ДВБ. Сорбционное сродство убывает в последовательности Li > Na > K, т. е. обратной наблюдаемой на сильнокислотных катионитах, что напоминает аналогичную инверсию последовательности коэфф. активности (γ) водн. р-ров гидроокисей и ацетатов. На основании осмотич. теории ионообменного сродства, изложенной в данной серии работ, выводится выражение: $K_d = (\Gamma_{LiR}/\Gamma_{KR})^2$, где Γ_R — средний коэфф. активности соответствующей солевой формы МК, и проводится сравнение опытных значений K_d со значениями $(\gamma_{LiAc}/\gamma_{KAc})^2$, вычисленными по табличным данным для водн. р-ров ацетатов, показывающее хорошее согласие обеих величин при высоких содержаниях ДВБ (16 и 24%). Благодаря линейному характеру зависимости $\lg K_d$ от *X* легко интегрируется ур-ние Гиббса—Дюгема—Маргулеса для бинарных систем и находится линейная зависимость между $\lg K_d$, *X* и содержанием ДВБ. В. А.

74586. Ионообменные свойства резорцинформальдегидной смолы. Гупта (Ion exchange behaviour of resorcinol-formaldehyde resin. Gupta S. L.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 2, 90—98 (англ.)

Химико-аналитически и по кривым потенциометрич. титрования определялась обменная емкость суспензий резорцинформальдегидной смолы с частицами разных размеров вплоть до коллоидных. Предельное значение емкости (1220 *мг/экв* на 100 *г* смолы) близко к теоретическому, если считать, что каждый структурный элемент полимера обладает двумя группами OH, служащими обменными центрами. Предельная емкость одинакова для различных катионов (Na^+, NH_4^+, Ca^{2+} и Ba^{2+}). Обе группы OH энергетически слегка различны, о чем можно судить по слабым изгибам на кривой титрования и изотермы сорбции. Прочность сорбционной связи двухвалентных катионов больше, чем одновалентных. В. А.

74587. Обменная адсорбция катионов в зависимости от диэлектрической постоянной среды. Давыдов А. Т., Скоблионок Р. Ф., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 163—166

В продолжение прежних исследований (РЖХим, 1955, 28646) произведено сравнение обмена катионов Ca^{2+} на Li^+ из водн. и спирто-водных р-ров на адсорбентах различной адсорбционной емкости: каолине, глауконите и волконскоите. Во всех р-рителях (0, 50, 70 и 90 вес. % спирта) опытные точки хорошо ложатся на теоретич. изотермы в соответствии с ур-нием Е. Н. Гапона. С уменьшением диэлектрич. проницаемости среды сорбция катиона Li^+ уменьшается в отличие от того, что наблюдалось авторами при обмене катионов K^+ и Na^+, и от данных Крессмана и Китченера (Kressman R. E., Kitchener J. A., J. Chem. Soc., 1949, 1211). Состав жидкой фазы не влияет на величину обменной емкости адсорбентов. В. А.

74588. Обмен между адсорбированными и находящимися в растворе ионами сульфата. Кинг, Леви (Exchange between adsorbed and dissolved sulfate ions. King

Cecil V., Levy Boris), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 3, 374—376 (англ.)

Исследован изотопный обмен атомов S* при взбалтывании р-ров $Na_2S^*O_4$ и $Ag_2S^*O_4$ с осадками Ag_2S, ZnS, MnS и Ag; параллельно определялась электропроводность р-ров, чтобы установить, является ли сорбция S* обменной или сопровождается общей убылью конц-ии соли в р-ре. Сделаны следующие выводы: между S^{2-} и SO_4^{2-} изотопного обмена не происходит; обменная адсорбция анионов имеет важное значение лишь в процессе образования осадка сульфида; Na_2SO_4 не адсорбируется ни на Ag_2S, ни на Ag, но Ag_2SO_4 заметно сорбируется на Ag. В. А.

74589. Ионообменные смолы в углеводородах. Джемант (Ion exchange resins in hydrocarbons. Gemant Andrew), J. Inst. Petrol., 1954, **40**, № 362, 50—54 (англ.)

С целью изучения возможности использования ионитов для очистки углеводородных (включая масла) фракций от присутствующих в них органич. к-т и оснований исследована сорбция меченных радиоизотопом C^{14} тридециловой к-ты на анионите XE-75 и анилина на катионите IR-112. Влажный катионит в углеводородной среде обладает такой же емкостью поглощения, как и в водной (∼ 4 *мэкв/г*), а анионит — значительно меньшей (∼ 0,03 *мэкв/г*). При высушивании емкость обоих ионитов значительно снижается, так что обезвоженный анионит оказывается практически непригодным и, несмотря на нежелательность внесения воды в углеводородную среду, применять анионит можно только влажным. Нейтр-ция свободной к-ты органич. основанием (трибутиланилином) повышает сорбцию на анионите; аналогично нейтр-ция основания к-той (пикриновой) способствует сорбции на катионите. Добавление фенолов (*о*-крезол) снижает сорбцию. В. А.

74590. Изготовление и характеристика биполярных ионообменных мембран. Фрайлетт (Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes. Frilette Vincent J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 435—439 (англ.)

Исследованы свойства биполярных мембран (БМ), одна поверхность которых функционирует как катионит, а другая — как анионит. В отличие от простых катионитовых (КМ) или анионитовых (АМ) мембран потенциал БМ при измерении в концентрационных цепях не является обратимым и устойчивым; он зависит от предварительной поляризации БМ. Электросопротивление БМ зависит от ориентации относительно полюсов: если катионитовой стороной БМ обращена к катоду, ее сопротивление больше, чем при обратном расположении, но вместе с тем она оказывается избирательно проницаемой для H^+, сильно задерживая как анионы, так и другие катионы. Приводятся результаты колич. определений протоно-проницаемости БМ при их поляризации токами различной плотности. Измерения производились в электролитич. ячейке, разделенной на 8 секций, попеременно расположенных БМ и КМ и заполненных р-ром NaCl. Теоретич. обсуждение результатов основано на представлении об образовании поляризованного слоя и деполяризации под действием ионов, приносимых электрич. и диффузионным током. Указано на применимость БМ в качестве модели при изучении биологич. систем. В. А.

74591. Ионообменники как высокодисперсные системы и их действие на коллоидные вещества. Грисбах, Рихтер (Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe. Grießbach R., Richter A.), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1—3, 107—120 (нем.)

Структура, физ. и адсорбционные свойства ионообменников (ИО) рассматриваются с коллоиднохим. точки зрения. Предлагается классификация всех ИО на три группы: 1) «внешнедисперсные» или «поверхностные обменники» — каолин, бентонит, сульфит-целлюлоза, синтетич. линейные полиэлектролиты и т. п., 2) «внутридисперсные» макроколлоиды — природные цеолиты, искусственные смолы-иониты с высокой степенью поперечной связанности и т. п., 3) промежуточная группа — студни и гели, искусственные цеолиты, гуминовые к-ты, искусственные иониты с малой степенью поперечной связанности и т. п. Кроме того, ИО классифицируются по типу сорбционной связи — от чисто химической до чисто физической. Дается обзор применения ИО в препаративной колл. хим. практике: деионизация колл. р-ров, разделение высокополимерных в-в, обменные р-ции с красителями, разрушение колл. р-ров, фракционированное осаждение, разрушение эмульсий, взаимодействие с аэрозолями, использование ИО в качестве защитных коллоидов, полупроницаемые ионообменные мембраны и т. д. Наличие коллоидов нередко является источником осложнений при проведении ионообменных процессов с р-рами электролитов, но в ряде случаев сами ИО могут применяться для удаления этих мешающих примесей. В. А.

74592 К. Теория и практика применения ионообменных материалов. Сб. статей. Отв. ред. **Чмутов К. В.** М., АН СССР, 1955, 164 стр., илл. 9 р. 85 к.

74593 Д. Течение газов и паров через пористые среды. Часть I. Влияние неравномерной пористости на кнудсеновское течение в пористой среде. Часть II. Адсорбция и поверхностная диффузия н-бутана на саже «графон». Росс (Flow of gases and vapors through porous media: Part I. Effect of nonuniform porosity on knudsen flow in porous media. Part II. Adsorption and surface diffusion of n-butane of graphon carbon black. Ross John W. Doct. diss., Univ. Cincinnati, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2031—2032 (англ.)

См. также: Хроматография 75230, 75232, 75233, 75261, 75285, 75289, 75303, 75304, 75346, 75381, 75384, 75405, 75466—75468. Ионный обмен 75231, 75257, 75289, 75294. Электрофорез 75372, 75469, 75470. Тонкие пленки, монослои 75108, 75139

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

74594. Коллоидная структура смазок из стеарата лития. Волд (Colloidal structure in lithium stearate greases. Vold Marjorie J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 439—442 (англ.)

Изучены свойства смазок (С), приготовленных путем растворения стеарата лития в *н*-гексадекане при 220° и выдерживания при различной т-ре (105—220°) с последующим замораживанием и перемешиванием. Заданная т-ра выдержки достигалась или охлаждением р-ра, нагретого до 220° (1-й способ), или нагреванием предварительно быстро замороженного р-ра (2-й способ). Консистенция (измеренная на пенетрометре), объемы осадков разбавленных суспензий С в гептане и скорость впитывания масла в бумагу различаются у С, приготовленных по разным режимам, в соответствии с изменением их структуры. Энергичное перемешивание суспензий в большинстве случаев приводит к резкому увеличению объема осадка, что свидетельствует о разрушении агрегатов кристаллитов. Электронномикроскопич. исследование показывает, что по 1-му способу получаются С с более упорядоченными структурами, состоящими из однородных по размерам частиц. С колл. точки зрения С следует отнести к категории флоккулированных дисперсий, в которых связь между частицами обусловлена в основном лондон-ван-дер-ваальсовыми силами. Б. Ш.

74595. Об осаждении сернокислого бария в смешанных растворителях. Матиевич, Тежак (Über die Fällungserscheinungen des Bariumsulfats in gemischten

Lösungsmitteln. Matijević E., Težak B.), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1—3, 65—74 (нем.)

С помощью тиндалиметрич. измерений изучена начальная стадия образования осадка $BaSO_4$ при смешении равных объемов водных, водно-спиртовых и водно-ацетоновых р-ров $BaCl_2$ (или $Ba(NO_3)_2$) и Na_2SO_4. Результаты опытов выражены кривой зависимости мутности τ р-ра через 1 мин. после смешения от логарифма конц-ии одного из компонентов (0,002—1 н.) при постоянной конц-ии второго (0,002 н.). Показано, что в водн. р-ре τ сильно увеличивается с возрастанием избытка как Na_2SO_4, так и $BaCl_2$. В водно-спиртовых и водно-ацетоновых р-рах кривые имеют «изоэлектрические» максимумы, соответствующие эквивалентной конц-ии обоих компонентов. В серии опытов с сернокислыми солями различных металлов показано, что по величине этого максимума соли могут быть расположены в ряд: $Th(SO_4)_2 > Al_2(SO_4)_3 > MgSO_4 = Na_2SO_4$. В водн. р-рах системы, дающие малые τ, не чувствительны к добавкам электролитов; в смешанных же р-рителях добавление нейтр. электролитов к системам с малым τ, т. е. при большом избытке одного из компонентов, приводит к образованию осадка $BaSO_4$. При этом по осаждающему действию анионы могут быть расположены в ряд $Fe(CN)_6^{4-} > Fe(CN)_6^{3-} > NO_3^- > ClO_3^- > Br^- > J^- > CNS^-$, который (за исключением первых двух членов) совпадает с рядом анионов по их адсорбируемости на положительно заряженных золях $BaSO_4$. Отмечено также, что на образование осадка сильное влияние оказывают стереометрич. факторы. И. Г.

74596. **Изучение электровязкостного эффекта. Влияние добавок электролита. Донне, Мартье, Рейтцер** (Étude de l'effet électro-visqueux. Influence des additions d'électrolytes. Donnet Jean-Baptiste, Marguier Pierre, Reitzer Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1024—1025 (франц.)

Изучено влияние KCl и HCl на вязкость гидрозолей сажи, очищенных электродиализом и электродекантацией (РЖХим, 1956, 57725). При добавлении электролита вязкость вначале падает, затем возрастает и, наконец, золь флоккулирует. Величина среднего заряда частицы Q, рассчитанная по теории Бута, при добавлении к золю до $1 \cdot 10^{-3}$ M KCl меняется мало и согласуется с Q, рассчитанным по pH р-ра. При больших конц-иях KCl и в присутствии HCl расчет приводит ко все возрастающим значениям Q, в то время как в действительности заряд, очевидно, должен был бы уменьшаться из-за подавления диссоциации групп COOH на поверхности частиц сажи. Расхождение между действительным и вычисленным по вязкости значениями Q авторы объясняют действием сил притяжения между частицами. Эти силы приводят к увеличению вязкости, когда толщина ионного двойного слоя и заряд частицы становятся достаточно малыми, и расчет по теории Бута дает завышенные значения. И. С.

74597. **Вывод выражения для определения точного значения потенциала двух последовательно соединенных пор с различным средним диаметром. Гхош** (Derivation of an expression for the evaluation of exact ζ-potential of two pores of different average diameters connected in series. Ghosh B. N.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 5, 104 (англ.)

Рассматриваются поры (каналы) в двух последовательно соединенных диафрагмах (Д), состоящих из равномерно распределенных сферич. частиц одинакового размера и содержащих р-р электролита с заданной электропроводностью. Плотности упаковки частиц в обеих Д несколько различны: отношения объемов жидкой и твердой фаз в 1-й и 2-й Д $a_1/a_2 = 1 + \delta$; $\delta \ll 1$. Показано, что ф-ла, выведенная в предыдущей работе (РЖХим, 1956, 6559) для ζ-потенциала в одной Д, применима и к случаю сквозного канала, проходящего через обе Д, если в этой ф-ле положить $a = a_2$ и $r = r_2$. Таким образом, ζ-потенциал определяется в основном средним поперечным сечением канала в более плотно упакованной Д. С. Ф.

74598. **Инфракрасная спектроскопия почвенных коллоидов. Бёйтельшпахер** (Beiträge zur Ultrarotspektroskopie von Bodenkolloiden. Beutelspacher H.), Landwirtsch. Forsch., 1956, Sonderh. № 7, 74—80 (нем.)

Исследованы спектры поглощения в области 7—24 μ ряда природных и синтетич. колл., микрокристаллич. и кристаллич. минералов (силикагель, кварц, $Al(OH)_3$, гематит, гетит, гидраргиллит, лепидокрокит, каолинит, дикит, халлоизит, хризотил, монтмориллонит, гекторит, нонтронит, иллит, сароспатит, глауконит, вермикулит, биотит, тальк, мусковит и пирофиллит). Установлено, что для анализа глинистых минеральных составляющих наиболее пригодна область 12—24 μ. Инфракрасная спектроскопия дает возможность исследовать валентные колебания OH-групп (коротковолновая часть спектра), имеющие большое значение как при изучении адсорбционных процессов, так и для идентификации глинистых минералов. В. А.

74599. **Влияние температуры на мицеллообразование и солюбилизацию в бензоле. Китахара** (The effect of temperaturl on hiccelle formation and solubilization in benzene. Kitahara Ayao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 15—19 (англ.)

Криоскопическим и эбуллиоскопич. методами определены значения коэфф. Вант-Гоффа i для октадециламмониевых солей пропионовой и масляной к-т и додециламмониевых солей тех же к-т, а также капроновой, каприновой и каприловой в бензольных р-рах различной моляльности C. При т-ре кипения i близок к 1, что указывает на отсутствие мицеллообразования, причем в области малых конц-ий $i > 1$, что авторы объясняют диссоциацией детергентов на свободные амин и к-ту. При т-ре замерзания $i < 1$ и сильно убывает с конц-ией что является следствием образования мицелл. В связи с этим находится измеренная при 10, 26 и 40° солюбилизирующая способность р-ров, выражающаяся кол-вом S молей воды, солюбилизируемой 1 *кг* р-рителя. В большинстве случаев S линейно возрастает с C, по крайней мере, при малых C. Предлагается соотношение: $S = \alpha(C - \beta)$, где α характеризует «солюбилизирующую силу», а β — эффективную крит. конц-ию мицеллообразования детергента. α и β определяются графич. путем. Значение α убывает, а β возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. С повышением т-ры β увеличивается, а α в большинстве случаев убывает. Б. Т.

74600. **Исследование коллоидных свойств растворов некоторых сульфомыл. Кучер Р. В., Ковбуз М. А.,** Коллоид. ж., 1955, **18**, № 2, 193—198

Методом светорассеяния определены крит. конц-ия мицеллообразования $c_{кр}$, мол. вес (МВ) и полидисперсность Na-солей дигексилового (**I**) и диоктилового (**II**) эфиров сульфоянтарной к-ты, а также дисульфодинафтилметилена (**III**) в воде. Из данных по $c_{кр}$ рассчитаны энергии ассоциации, которые оказались близкими к значениям теплот испарения углеводородов, соответствующих аполярным частям молекул сульфомыл. Число N молекул в мицелле варьирует в небольших пределах (полидисперсность незначительна) и в присутствии 0,1 н. р-ров Na_2CO_3 (**I** и **II**) или Na_2SO_4 (**III**) равно в среднем для **I**, **II** и **III** соответственно 25,8; 188,0 и 71,8. Фотометрич. исследование сопряженной растворимости (СР) красителя судана-III подтвердило найденные значения $c_{кр}$ и позволило сделать заключение о том, что СР симбатна МВ колл. электролита и что величина N не изменяется в широких интервалах конц-ий. Последний вывод вытекает также из постоянства

коэфф. диффузии D, определенного рефракционным методом фотографирования шкалы. Величины D позволили вычислить фактор дисимметрии и характеризовать форму мицелл как близкую к сфере. Б. Т.

74601. Строение и изменение со временем гелеобразных комплексов гистамина с солями серебра. Хатем (Structuie et évolution de complexes gèlatineux histamine-sels d'argent. Hatem Simone), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1018—1021 (франц.)

Спектрофотометрическим методом показано образование комплекса в разб. ($1\cdot10^{-2}$ — $1\cdot10^{-3}$ M) р-рах гистамина (**I**) и $AgNO_3$ по ур-нию $AgNO_3 + 2C_5H_9N_3 \rightleftarrows [Ag(C_5H_9N_3)_2]NO_3$. Константа р-ции образования комплекса при ионной силе $1\cdot10^{-2}$; $2\cdot10^{-3}$; $1\cdot10^{-3}$ равна, соответственно, $3{,}6\cdot10^{-10}$, $2{,}2\cdot10^{-10}$, $2{,}9\cdot10^{-10}$. При конц-ии компонентов ($^1/_{30}$) M и выше в р-ре образуется гель. Гель неустойчив; при старении образуется не содержащая NO_3^- масса состава $(C_5H_9N_3)_4\cdot(Ag_2O)_3\cdot n\,H_2O$. Аналогичный осадок, но состава $(C_5H_9N_3)_2\,Ag_2O$, образуется и непосредственно при р-ции свежеприготовленной Ag_2O с **I**. Гель **I** + $AgNO_3$ обладает волокнистой структурой. Волокна толщиной 3—4 μ с округлыми концами, иногда раздвоенные, спутаны в клубки и напоминают образования в протоплазме клеток. Т. пл. геля 50—55°. Р-р AgF и кристаллы ацетата Ag также образуют с р-ром **I** волокнистые, стареющие со временем гели с т. пл. 55°. Образование гелей с волокнистой структурой связано с молекулярной ассоциацией; ассоциация **I** в водн. р-рах подтверждается наличием полосы поглощения в УФ-спектре при 2500 А. И. С.

74602. Тиксотропия гелей альгината. Сасаки, Миямото, Моринага (Thixotropy of alginate gels. Sasaki Tunetaka, Miyamoto Shigeru, Morinaga Yasuko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 32—35 (англ.)

В гелях, образующихся при прибавлении определенных кол-в $CuCl_2$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$ и $NiSO_4$ к р-рам очищенного альгината Na (**I**), наблюдаются тиксотропные свойства. Время схватывания зависит от кол-ва добавленного электролита, возраста р-ра **I**, степени полимеризации **I**, pH и объема системы. Тиксотропные гели получаются, когда 25—54% всех альгинатных ионов связываются ионами Cu^{2+}, при большем же кол-ве последних образуются нетиксотропные коагуляты. Тиксотропные гели получаются также при обработке осадка альгината Cu р-ром **I**. Н. Ф.

74603. Новые уравнения для процесса седиментации. Дюнуайе (Formules nouvelles sur la sedimentation. Dunoyer J. M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 4, 352—358 (франц.)

Выведены ф-лы для распределения конц-ий сферич. частиц данного размера в слое седиментирующей по закону Стокса суспензии конечной толщины в функции времени t, если при $t = 0$ конц-ия постоянна во всем слое, а также для скорости осаждения этих частиц на подложку слоя. Указан также путь для решения этой проблемы в случае несферич. и не подчиняющихся закону Стокса частиц. Н. Ф.

74604. Стабилизация пигментных суспензий дифильными поверхностноактивными веществами. Гуревич Я. М., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 12, 158—162

Агрегативная устойчивость суспензий из двух типов пигментов, имеющих на своей поверхности преимущественно полярные (тип 1) и неполярные (тип 2) активные центры, в лаковом бензине (**I**), бутаноле (**II**) и в смеси вода + + ацетон (**III**) в присутствии олеиновой к-ты (**IV**) и жирнокислого моноэфира триглицерина (эмульгатор ВНИИЖ-V) изучалась по скорости оседания пигмента. Стабилизация суспензий определяется сродством к среде тех активных групп в поверхностноактивном в-ве, которые остаются свободными после адсорбции. Поэтому пигменты типа 1 в присутствии **IV** стабилизуются в **I** и оседают в **II** и **III**, а в присутствии **V** стабилизуются в **I** и **II** и оседают в **III**. Силы адсорбции неполярных частей **IV** и **V** на пигментах типа 2 слабы и могут вовсе уничтожиться сродством неполярных частей к среде. Поэтому пигменты типа 2 оседают в **I** в присутствии **IV** и **V**. В **II** и **III** они оседают в присутствии **IV** и стабилизуются в присутствии **V**. Б. Ш.

74605. Наблюдения, относящиеся к образованию эмульсий масла в воде под действием ультразвука. Мунье, Бланке, Пиффо, Далли (Remarques relatives à la formation des émulsions huile dans l'eau sous l'action des ultra-sons. Mounier J., Blanquet P., Piffault G., Dallies G.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **94**, № spécial, 161—164 (франц.)

Исследовано образование эмульсии (Э) типа М/В под действием ультразвука. Независимо от природы применяемого масла — оливкового, парафинового, касторового или миндального — Э, получаемые при частотах колебаний 958, 576, 412 и 288 *кгц*, обладают исключительной стабильностью и не разрушаются под влиянием ультразвука с другой частотой. Проведенные при частоте 288 *кгц* измерения показали, что содержание масла Э возрастает с течением времени и быстро достигает постоянных значений. Э состоят в основном из капелек диам. 0,5—4 μ. Электрофоретич. измерения показали, что капельки заряжены отрицательно. Исследованные Э чрезвычайно стойки по отношению к обычно применяемым коагулирующим в-вам. Измерением коэфф. омыления и йодных чисел установлено отсутствие хим. изменений при эмульгировании. Только в случае миндального масла обнаружено понижение иодного числа с 75 до 51. М. Л.

74606. Кинетика минерализации воздушных пузырьков в процессе флотации. Добиаш (Kinetika mineralisace vzdušné bublinky při flotačním procesu. Dobiáš Bohuslav), Rudy, 1956, **4**, № 5, 150—152 (чеш.; рез. русс., нем.)

Проведен теоретич. анализ факторов, определяющих силу удара между твердыми частицами и воздушными пузырьками при флотации. Рассмотрены условия, при которых происходит прилипание частицы к пузырьку. Н. Ф.

74607. Экспериментальные исследования ламинарных систем. 22. Коагуляция коллоидных частиц на межфазной поверхности жидкость—газ. Мокрушин С. Г., Потаскуев К. Г., Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 215—218

Исследована кинетика извлечения частиц дисперсной фазы (ДФ) из гидрозолей сульфидов Cu, Pb, Hg, Ag, Cd и Bi, а также гидроокисей Fe и Al при продувании воздуха в присутствии различных кол-в примеси желатины (**I**). Степень извлечения ДФ определялась колориметрически. Достигнуто полное удаление ДФ из р-ра. Оптимальное извлечение ДФ имеет место при добавке 1 *мл* 1%-ного р-ра **I** к 50 *мл* золя. Избыточное кол-во добавленной **I** уменьшает скорость и степень извлечения ДФ, что авторы объясняют увлечением в этих условиях р-ра без специфич. выделения ДФ. Сообщение 21, см. РЖХим, 1955, 23456. Б. Т.

74608. К образованию аэрофлокул. Славинин Г. П., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 4, 136—139

С помощью скоростной кино- и микрокиносъемки исследовано образование и структура минерализованных комплексов — аэрофлокул (АФ), образующихся в динамич. условиях пенной флотации и флотогравитации на концентрационном столе. Аэрофлокуляция является процессом образования комплексов, состоящих из минеральных частиц и присоединившихся к ним пузырьков воздуха. На структуру АФ влияет ряд факторов: дисперсность и форма частиц, режим аэрации, флотореагенты и др. Показано, что образование значительных комплексов из АФ состоит из нескольких последовательных стадий: образования „первичных АФ" путем присоединения пузырьков воздуха к обработанным собирателями частицам, сближение первичных АФ — начало образования „груп-

повых АФ", и их последующая более плотная упаковка. Избирательное образование АФ из гидрофобизированных под действием соответствующих реагентов минеральных частиц определенного состава создает, по мнению автора, основную предпосылку для селективного разделения минералов. При скорости киносъемки ~ 1800—2000 кадров в сек. отчетливо наблюдается изменение структуры агрегата АФ в условиях пенной флотации. Приведены рис. АФ различных металлических сульфидов. М. Л.

74609. О движении аэрозольных частиц в поле диффузии. Дерягин Б. В., Духин С. С., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 851—854

Рассмотрены силы, действующие на диффузионно поляризованную капельку (К), испаряющуюся в одномерном поле диффузии с постоянным градиентом конц-ии пара *A* при квазистационарном и изотермич. протекании процесса. Для упрощения описывающей процесс системы нелинейных ур-ний принято $\rho'/\rho \ll 1$, где ρ' — парц. плотность пара, ρ'' — воздуха; при этом можно ограничиться линейными членами. Для силы, действующей на К в поле диффузии, получено выражение $F_n = -(6\pi\eta RDA)/\rho''$, где η — вязкость паро-воздушной смеси, R — радиус К, D — коэфф. диффузии пара. Сила F_n не зависит от скорости и направления фазового превращения и вызывает движение К навстречу внешнему потоку диффузии пара. Это движение К компенсируется встречным стефановским потоком, и К не сближается с поверхностью фазового перехода в противоположность частицам, не поглощающим и не выделяющим пара и поэтому увлекаемым стефановским потоком. При малом R диффузионные силы могут во много раз превышать гравитационные и инерционные силы, т. е. существенно влиять на осаждение аэрозолей на поверхностях фазового перехода. В. Д.

74610. Процесс электризации капель и коагуляция в устойчивых и неустойчивых облаках. Ганн (Droplet-electrification processes and coagulation in stable and unstable clouds. Gunn Ross); **Электризация дождевых капель путем коагуляции беспорядочно заряженных облачных капелек. Ганн** (Raindrop electrification by the association of randomly charged cloud droplets. Gunn Ross), J. Meteorol., 1955, **12**, № 6, 511—518, 562—568 (англ.)

Основываясь на своих прежних работах (РЖХим, 1956, 3612, 45523), автор приходит к следующим выводам о механизме зарядки капель (К) в природных облаках: атмосферные ионы, образующиеся под действием космических лучей, радиоактивности и т. д., диффундируют к К и электризуют их. Устанавливается распределение зарядов, близкое к гауссовскому; около половины К в данном объеме устойчивого облака заряжаются положительно (типичная величина заряда 11 е), вторая половина — отрицательно. Обычно электризуется ~ 95% К. Если коагуляция незначительна, то устанавливается равенство между кинетич. энергией броуновского движения К и их потенциальной электрической энергией. В неустойчивом облаке происходит коагуляция заряженных К вследствие относительного движения К различных размеров в поле силы тяжести. При этом К приобретают новые заряды и в облаке возникает статистическое распределение зарядов К, также гауссовского типа. Благодаря различной подвижности положительных и отрицательных ионов, зарядка несколько несимметрична, что может привести к значительному суммарному заряду облака. Электризация оказывает измеримое, но небольшое прямое влияние на скорость гравитационной коагуляции. Однако косвенные эффекты могут быть велики. При выпадении осадков заряды разделяются и возникает электрическое поле. При напряженности поля $E \gg 600$ *в/см* скорость электрической коагуляции больше, чем гравитационной; такие значения E обычны при грозовых явлениях. При теплом дожде или при граде заряды К часто достаточны для объяснения грозовых явлений при условии наличия дополнительного процесса, непрерывно разделяющего положительно и отрицательно заряженные К. Растущие дождевые К или льдинки града сталкиваются и сливаются с положительно и отрицательно заряженными облачными К. Теоретич. распределение зарядов К хорошо согласуется с измерениями, произведенными внутри облака при образовании осадков. Средний абс. заряд К пропорционален квадратному корню из размера К и из кинетич. энергии движения малых К относительно крупных. Заряды, создающиеся на высоте образования дождя, близки к 50 *эл.-ст. ед.* на 1 *г*. В. Д.

74611. Гидродинамика аэрозолей и аэрозольных частиц. VI. Подвижность частиц, соотношение между броуновским движением и седиментацией и классификация взвешенных частиц. Эйхборн (Strömungsprobleme bei Aerosolen und Aerosolpartikeln. VI. Partikelbeweglichkeit, Verhältnis von Brownscher Bewegung zu Sedimentationsbewegung und Gruppen-Einteilung suspendierter Partikel. Eichborn Johann-Ludwig), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1—3, 157—158 (нем.)

Приведены общие соображения о соотношении между смещениями частиц под действием броуновского движения и постоянной силы (напр. тяжести) и о разделении аэрозолей по величине этого соотношения на два класса. При осаждении аэрозолей обоих классов основная роль принадлежит соответственно седиментации и диффузии частиц. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 68063. Н. Ф.

См. также: Структурно-механич. св-ва 75097, 75111, 75112, 75119—75122, 75129, 75130. Полиэлектролиты 75189. Р-ры макромолекул. в-в 75097—75099, 75105—75107, 75110, 75112, 75118, 75124—75126, 75134, 75135. Оптические св-ва 75097, 75100, 75101, 75114, 75121, 75131, 75196. Аэрозоли 75452, 75453, 75472. Суспензии и эмульсии 75471, 75473, 75474

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

74612. Второе Украинское республиканское совещание по неорганической химии [Киев, декабрь, 1955]. Щека И. А., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 1123—1125

74613. Основные проблемы научно-исследовательской работы в области неорганической химии. Фиалков Я. А., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 277—286

Сокращенное изложение доклада на II Украинском республиканском совещании по неорганич. химии 26 декабря 1955 г. В. Ш.

74614. Принципы номенклатуры неорганических соединений. — (無機化學物質的系統命名原則), . 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 12, 757—758 (кит.)

74615. Редкие металлы. I. Ким Нэ Су (희유금속 에 대하여. I. 김내수, Квахак ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 3, 27—35 (кор.)

Популярная статья. В. Ш.

74616. Разделение протактиния и циркония в анионообменной колонке. Маддок, Пью (The séparation of protactinium and zirconium by an anionexchange column. Maddock A. G., Pugn W.), H. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 2, 114—117 (англ.)

С помощью радиоактивных индикаторов Pa^{233}, Pa^{231} и Zr^{95} изучено разделение Pa и Zr на амберлите IRA-400 и дауэксе-2 из р-ров в HCl. Коэфф. распределения *K* на

амберлите и дауэксе для обоих металлов быстро растет с конц-ей к-ты C: адсорбция незначительна из 5 M и велика из 9M HCl. На амберлите при C 6 M K для Pa в 2 раза больше, чем для Zr, а при C 8M — в 20 раз. При $C < 5M$ Zr адсорбируется в 2 раза сильнее, чем Pa. Наилучшие условия разделения Pa и Zr при C 6—8 M, что подтверждено опытами с политеновой колонкой с амберлитом. Колонку обрабатывали HCl, пропускали 2 *мл* р-ра, содержащего Pa и Zr, а затем элюировали к-той той же конц-ии. При C 6—7M при элюции объемом, равным 6-кратному объему колонки, извлекается 95% Zr и менее 0,1% Pa; при C 8M разделение несколько хуже. Для элюции оставшегося в колонке Pa пропускают 10-кратный объем разб. к-ты; при $C \leqslant 3M$ извлекается 95% Pa. Разделение проверено на макроконцентрациях. И. С.

74617. Получение металлического плутония в граммовых количествах. Анселен, Фожра, Гризон (Préparation de plutonium métallique à l'échelle du gramme. Anselin François, Faugeras Pierre, Grison Emmanuel), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 1996—1998 (франц.)

Оксалат Pu (3+) начинает разлагаться на воздухе при 275°, превращаясь в PuO_2 (**I**); после повышения т-ры **I** в токе воздуха в течение 2,5 час. до 400° и высушивания **I** при этой т-ре в течение 0,5 часа **I** промывался током N_2 и затем восстанавливался до PuF_3 (**II**) смесью очищенных безводного HF и H_2 (1 : 1) при 450° в течение 5 час. Для получения Pu смесь **II** с 100%-ным избытком Ca-стружек в флюоритовом тигле кратковременно нагревалась в индукционной ВЧ-печи в атмосфере Ar с применением стружек из сплава Ti и Zr в качестве геттера. После охлаждения тигля извлекался королек Pu, находившийся под слоем сплавленного CaF_2. И. Р.

74618. Электролитическое окисление плутония. Го (Electrolytic oxidation of plutonium. Ko Roy), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 274 (англ.)

Электролитическая ячейка изготовлена из полиэтилена. Катодом служит Pt-проволока, покрытая парафином, за исключением площади $\sim 0{,}033$ *см*^{2} на конце. Р-р Pu вносят в электролитич. ячейку и разбавляют до 10 *мл* (конц-ия $HClO_4$ 0,5 M). Pt-анод (20 *см*^{2}) вращается. После введения катода пропускают 15 мин. ток 60 *ма*. В указанных условиях окисляется 98% Pu. Электролитич. осаждение Pu в форме $Pu(OH)_4$ производят при добавлении NaOH (Miller H. W., Brouns R. J., Analyt. Chem., 1952, **24**, 536). В. Ш.

74619. Заметка о природе висмутата натрия. Дюваль (Remarque sur la nature du bismuthate de sodium. Duval Clément), Mikrochim. acta, 1956, № 9, 1432 (франц.)

По данным термогравиметрич. исследования, р-ция образования висмутата Na при взаимодействии Bi_2O_3 и Na_2O_2 не сопровождается выделением O_2. Продукт р-ции представляет собой смесь в-в, в которой по положению полос поглощения в интервале 6—15 μ идентифицирован Na_2CO_3. Смесь содержит также Bi_2O_5 и переменные кол-ва Na_2O_2. Активным компонентом продукта р-ции, по мнению автора, является главным образом перекись Bi. Н. П.

74620. Получение чистого метаниобата калия. Рейсман, Холцберг, Трибуассер, Беркенблит (Preparation of pure potassium metaniobate. Reisman Arnold, Holtzberg Frederic, Triebwasser Sol, Berkenblit Melvin), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 719—720 (англ.)

Смесь 50,05—50,2 мол. % K_2CO_3 с Nb_2O_5 в Pt-тигле помещают в печь при 800°, нагревают до 1075° со скоростью 5 град/мин, выдерживают сплав 1 час, охлаждают до 840° со скоростью 2 град/мин и затем до комнатной т-ры со скоростью 10 град/мин. Образуется метаниобат калия (**I**) желтого или светло-синего цвета, содержащий небольшое кол-во восстановленного Nb. Поликристаллич. **I** выщелачивают дважды 2%-ным р-ром K_2CO_3 и 5 раз кипящей водой, сушат и растирают. Полученный порошок **I** содержит $\geqslant 99{,}9\%$ $KNbO_3$. Для получения кристаллич. препарата смесь порошка **I** и 57,5 мол. % K_2CO_3 нагревают до 960° со скоростью 10 град/мин, выдерживают 20 час. и охлаждают со скоростью 1 град/мин, давая 2 часа на отжиг в каждой точке перехода. Выщелачивают р-ром K_2CO_3 и водой и сушат. Образуются кристаллы **I** размером 40—400 меш, не содержащие восстановленного Nb. Разработан метод определения Nb_2O_5 в **I**. 0,2—0,4 *г* **I** сплавляют в Au-тигле с 10-кратной навеской K_2CO_3, растворяют в 100 *мл* горячей воды, разбавляют до 200 *мл*, прибавляют 50 *мл* 15 M NH_4OH и 50 *мл* 12 M HCl. Нагревают до удаления CO_2, кипятят 20 мин. отфильтровывают осадок $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$, промывают, прокаливают 1 час при 1000° и взвешивают Nb_2O_5. И. С.

74621. Получение и некоторые свойства $HAu(CN)_2$. Пеннеман, Старицкий, Джонс (Preparation and some properties of $HAu(CN)_2$. Penneman R. A., Staritzky E., Jones L. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 62 (англ.)

$HAu(CN)_2$ (**I**) получен пропусканием водн. р-ра $KAu(CN)_2$ через колонку с ионитом дауэкс-50 в H^+-форме. Более чистый препарат **I** без примеси AuCN получается при пропускании смеси $KAu(CN)_2$ и KCN. При испарении р-ра в токе воздуха при комнатной т-ре остается **I** в виде бесцветных кристаллов. **I** медленно разлагается при 103°, быстро — при 120° с образованием AuCN, кристаллизуется в моноклинной системе, образует оптически двухосные кристаллы. В ИК-спектре р-ра **I** обнаружена сильная полоса поглощения при 2147 *см*$^{-1}$, в спектре твердого **I** — при 2146 и 399 *см*$^{-1}$. В водн. р-ре **I** сильно диссоциирован. Приведена дебаеграмма **I**. И. С.

74622. Природа и устойчивость сульфитных комплексов серебра при 25°. I. Изучение водных растворов сульфита натрия. Шато, Дюранте, Эрвье (Nature et stabilité des complexes argentisulfites a 25° C: (I) Étude des solutions aqueuses de sulfite de sodium. Chateau Henri, Duranté Monique, Hervier Bernadette), Sci. et inds photogr., 1956, **27**, № 3, 81—90 (франц.)

С применением потенциометрич. метода показано, что при добавлении р-ра $AgNO_3$ к р-рам Na_2SO_3 различной конц-ии образуются растворимые сульфитные комплексы состава $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ (константа диссоциации $K = 2{,}1 \cdot 10^{-9}$ при 25°), $[Ag(SO_3)_3]^{5-}$ ($K = 1{,}0 \cdot 10^{-9}$) и, по-видимому, в малых кол-вах $[AgSO_3]^-$ ($K \approx 10^{-5} - 10^{-6}$). В р-рах с конц-ией $Na_2SO_3 < 1M$ преобладает $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$, в более конц. р-рах содержатся значительные кол-ва $[Ag(SO_3)_3]^{5-}$. При высоких конц-иях Ag^+ выпадает белая нерастворимая соль $AgSO_3Na \cdot 2H_2O$, легко распадающаяся на металлич. Ag и $Na_2S_2O_6$. Н. П.

74623. О иодиде-сульфиде алюминия. Эбель (Sur un iodure — sulfure d'aluminium. Heubel Joseph), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2950—2953 (франц.)

При пропускании H_2S над AlJ_3 при 165—170° выделяется 2 моля HJ и образуется желтоватый иодид-сульфид алюминия (**I**) суммарного состава $(AlJS)_n$. **I** образуется также в виде осадка при действии H_2S на кипящий р-р AlJ_3 в CS_2. Оба препарата рентгеноаморфны. **I** не изменяется в запаянной ампуле, но быстро темнеет на воздухе. В отсутствие влаги давление пара **I** при комнатной т-ре незначительно. При нагревании **I** в атмосфере N_2 от 150 до 450° он теряет в весе 10—20%; при 470—490° выделяется AlJ_3 и потеря в весе достигает 50%. В атмосфере O_2 **I** полностью теряет J при 170°; в токе H_2S выше 500° колич. превращается в Al_2S_3. **I** весьма чувствителен к влаге: следы паров H_2O вызывают выделение H_2S; при гидролизе в токе инертного газа, насыщ. парами H_2O при 20°, выделяется H_2S; в более жестких условиях гидролиза образуются Al_2O_3, Al^{3+}, J^-, HJ и H_2S, на 1 атом J в р-цию вступает $6H_2O$.

При действии спирта на **I** выделяется H_2S. **I** не растворяется в CS_2, C_6H_6 и абс. эфире **I** присоединяет 4 молекулы NH_3, 2 из них отщепляются при 100°; одна из оставшихся, как показывает рентгенограмма, связана с J в виде NH_4J, а вторая — присоединена к Al как NH_2. И. С.

74624. Оксалат-пероксид титана. Кхаркар, Пател (Peroxy titanium oxalate. Kharkar D. P., Patel C. C.), Current Sci., 1956, **25**, № 2, 56—57 (англ.)

$TiO_2C_2O_4 \cdot 3{,}5\ H_2O$ (**I**) получен смешением свежеосажденной титановой к-ты с H_2O_2 и $C_2H_2O_4$ в отношении 1 : 3 : 3. Установлено, что $Ti_2O_3(C_2O_4)_2$ (Mazzucchelli A., Pontanelli, Atti. Accad. Lincei, 1908, **18** (1), 518) является смесью $TiO_2C_2O_4$ и $TiOC_2O_4$. Мол. вес **I** 230±4; константа диссоциации, определенная по электропроводности, $4{,}5 \cdot 10^{-2}$; теплота диссоциации 15,39 *ккал/моль*; максимум поглощения при 425 *мμ*. При дегидратации **I** над P_2O_5 в вакууме 2 молекулы H_2O не удаляются. Исходя из физ.-хим. свойств **I**, авторы приписывают **I** строение *A*. В. Ш.

$$\left[\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \rangle Ti(H_2O)_2 \langle \begin{matrix} OOC \\ | \\ OOC \end{matrix} \right] \cdot 1{,}5\ H_2O \quad (A)$$

74625. К вопросу о природе гликоколята свинца. Волштейн Л. М., Зак. А. М., Тр. Днепропетр. химтехнол. ин-та, 1956, № 4, 25—32

Описана методика получения чистого безводн. гликоколята Pb (**I**). Растворение **I** в воде сопровождается гидролизом и выпадением осадка. Избытком свободного гликоколя (**II**) гидролиз **I** подавлялся, при этом получались прозрачные р-ры; изучена электропроводность этих р-ров. Молекулярная электропроводность (μ) **I** первоначально растет с увеличением конц-ии **II**, достигает максимума (отвечающего негидролизованной соли), когда конц-ия **II** становится в 50 раз больше конц-ии **I**, и далее практически не меняется. При конц-иях **I**, равных 10^{-2}, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4} M$, в присутствии 100-кратного избытка **II** найдены величины μ, равные соответственно 23, 28, 34 и 49 *ом*$^{-1}$ *см*^{2} при 25°. Из этих данных сделан вывод, что **I** является относительно непрочной внутрикомплексной солью и вычислена константа нестойкости $K_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$, отвечающая равновесию $Pb(NH_2CH_2CO_2)_2 \rightleftarrows Pb(NH_2CH_2CO_2)^+ + NH_2CH_2CO_2^-$. Для сравнения с **I** изучен гликоколят Mg (**III**). Показано, что первая стадия диссоциации **III** идет практически нацело; μ 10^{-3} *M* р-ра **III** в 1 *M* р-ре **II** составляет 103 *ом*$^{-1}$ *см*^{2} при 25°. Л. В.

74626. Гидротермальное изучение ортофосфата хрома. Шейфер, Рой (Hydrothermal study of chromium orthophosphate. Shafer M. W., Roy Rustum), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1087—1089 (англ.)

Исследованы продукты гидротермальной обработки $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ (**I**) под давл. 700 *кГ/см*^{2} в интервале т-р 170—1000°, а также продукты сухого прокаливания **I** на воздухе. В первом случае в интервале 300—950° получена кристаллич. форма $2CrPO_4 \cdot H_2O$ (**II**), которая при т-ре > 950° претерпевает разложение, сопровождаемое растворением P и образованием Cr_2O_3. Во втором случае при 200° получен рентгеноаморфный продукт, который при электронографич. исследовании оказался идентичным **II**. На воздухе при 950° **II** переходит в β-$CrPO_4$, а при 1175° — в α-$CrPO_4$. На основании полученной кривой обезвоживания и ИК-спектра поглощения предполагается наличие в структуре **II** ионов OH^-. Показано, что в условиях эксперимента не происходит окисления Cr^{3+}. Отмечается, что полученная кристаллич. форма **II** не имеет аналогов среди силикатов и что Cr^{3+} не может находиться в четверной координации по отношению к кислороду. В. А.

74627. Новый метод получения перхлорилфторида ClO_3F. Барт-Веренальп (A new method for producing perchloryl fluoride (ClO_3F). Barth-Wehrenalp Gerhard), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 266 (англ.)

Для получения ClO_3F (**I**) р-р 10 *г* $KClO_4$ в 100 *г* HSO_3F постепенно нагревают в колбе емк. 250 *мл*, снабженной мешалкой, обратным холодильником и нагревателем. Выделение **I** начинается при 50° и быстро протекает при 85°. Газ **I** промывается р-ром, содержащим 10% NaOH и 5% $Na_2S_2O_3$, сушится твердым KOH и конденсируется в ловушке, охлаждаемой жидким O_2; выход **I** 67%. В процессе р-ции р-р постепенно окрашивается, а затем вновь обесцвечивается; окраска вызывается промежуточным образованием темнокрасного $(ClO_2)_2S_3O_{10}$, разлагающегося при т-рах > 85° (без опасности взрыва) на Cl_2, O_2 и SO_3. И. Р.

74628 О получении различных модификаций двуокиси марганца. Брене, Грунд (Sur l'obtention de diverses variétés de bioxydes de manganese. Brenet Jean, Grund Alfred), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 19, 2343—2344 (франц.)

В результате диспропорционирования Mn_2O_3 в кислых р-рах, в зависимости от их конц-ии, образуются α- или γ-MnO_2. Следовательно, присутствие катионов с большими радиусами (K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+) не обязательно для образования α-MnO_2. Однако введение таких катионов в кислый р-р, из которого обычно выпадает γ-MnO_2, достаточно для образования α-MnO_2. Действие р-ров кислородных к-т на Mn_2O_3 авторы связывают с их гидролитич. и окислительными свойствами. Н. П.

74629. Восстановление хлорного железа алюмогидридом и борогидридом лития. Борогидрид двухвалентного железа. Шеффер, Роско, Стюарт (The reduction of iron (III) chloride with lithium aluminohydride and lithium borohydride: iron (II) borohydride. Schaeffer George W., Roscoe John S., Stewart Albert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 729—733 (англ.)

При р-ции избытка $LiAlH_4$ с $FeCl_3$ в безводн. эфире в отсутствие воздуха выделяется H_2 и образуется осадок в виде черного порошка. Осадок, оставленный в р-ре или отделенный от него, продолжает выделять H_2 и превращается в пирофорный порошок $Fe \cdot 3Al$. Изучение кинетики выделения H_2 при комнатной т-ре и —45° и влияния избытка $FeCl_3$ показывает, что вначале происходит восстановление Fe (3+) до Fe (2+) по р-ции $FeCl_3 + LiAlH_4 = FeCl_2 + AlH_3 + LiCl + {}^1/_2H_2$ (1). Затем в результате обмена $FeCl_2$ с избытком $LiAlH_4$, по-видимому, получается алюмогидрид Fe (2+); это соединение не выделено, но образование его весьма вероятно: $FeCl_2 + 2LiAlH_4 = 2\ LiCl + Fe(AlH_4)_2$ (2). Алюмогидрид Fe отщепляет молекулу H_2: $Fe(AlH_4)_2 \rightleftharpoons FeAl_2H_6 + H_2$ (3), превращаясь в сравнительно устойчивое соединение, медленно разлагающееся по ур-нию $FeAl_2H_6 = Fe \cdot 2Al + 3H_2$ (4). В присутствии мелкораздробленного металла AlH_3 также разлагается: $AlH_3 = Al + 1{}^1/_2\ H_2$ (5). Суммирование ур-ний (1)—(5) дает общую р-цию $FeCl_3 + 3LiAlH_4 = 3LiCl + Fe$-$3Al + 6H_2$. При взаимодействии $FeCl_3$ с $LiBH_4$ в эфирном р-ре при комнатной т-ре выделяются H_2 и B_2H_6 и выпадает осадок $Fe \cdot 2B$. При —45° образуется борогидрид Fe(2+), остающийся в р-ре: $FeCl_3 + 3LiBH_4 = 3\ LiCl + {}^1/_2H_2 + {}^1/_2B_2H_6 + Fe(BH_4)_2$. После выпаривания эфира остается белый или коричневый $Fe(BH_4)_2$, разлагающийся при т-ре от 0° до —10° с образованием пирофорного $Fe \cdot 2B$ и выделением H_2 и B_2H_6. И. С.

74630. Об экстракции неорганических соединений трибутилфосфатом. Хлориды никеля и меди. Шатле, Нико (Sur l'extraction de composés minéraux par le tributylphosphate: chlorures de nickel et de cuivre. Chatelet Marcel, Nicaud Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1891—1893 (франц.)

Хлориды Ni и Cu распределяются между водой и трибутилфосфатом в виде мономеров. На величину коэфф. распределения *K* влияет т-ра: при 50° *K* меньше, чем при 25°. Для обоих хлоридов *K* уменьшается с их конц-ией, причем lg *K* изменяется с lg (MCl_2) (M — Ni, Cu) в неводн.

слое по линейному закону. Величина K для $NiCl_2$ значительно меньше, чем для $CuCl_2$ и $CoCl_2$, что можно использовать для отделения Co от Ni и Cu от Ni. Н. П.

74631. О солях, образующихся при взаимодействии щелочных металлов с диаммиакатом диборана. Шеффер, Адамс, Кёниг (On the alkali metal salts derived from the diammoniate of diborane. Schaeffer George W., Adams Max D., Koenig Francis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 725—728 (англ.)

Изучены р-ции $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ с Li, Na и K в жидком NH_3. По окончании р-ций избыток NH_3 удалялся сублимацией при возможно более низкой т-ре. Суммарное ур-ние р-ции: $M + B_2H_6 \cdot 2NH_3 = {}^1/_2\ H_2 + NH_3 + MBH_4 + BH_2NH_2$. Борогидрид Li изолирован экстракцией диэтиловым эфиром, a $NaBH_4$ — диметиловым эфиром этиленгликоля; образование $NaBH_4$ и KBH_4 подтверждено также рентгенографически. При удалении р-рителя происходит частичный аммонолиз аминоборана с выделением H_2 по р-ции $BH_2NH_2 + xNH_3 = BH_{2-x}(NH_2)_{1+x} + xH_2$. Аммонолиз сильнее в присутствии $LiBH_4$ и слабее в присутствии KBH_4, так как для удаления NH_3 из аммиаката $LiBH_4$ приходится поднимать т-ру выше, чем после р-ции с Na и особенно с K. Авторы считают, что хим. свойствам диаммиаката диборана лучше всего соответствует ф-ла $NH_4 \cdot BH_2NH_2 \cdot BH_4$, но что возможно и таутомерное строение $NH_4BH_3NH_2BH_3$. И. С.

74632. Осаждение основных карбонатов меди из растворов сульфата меди и карбоната натрия. Сюй (Precipitation of basic copper carbonates from cupric sulphate and sodium carbonate solutions. Hsu C. T.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 2, 84—88 (англ.)

Исследовалось влияние молярного отношения $Na_2CO_3 : CuSO_4$, конц-ий реагирующих р-ров, характера перемешивания при осаждении и старения осадка на хим. состав и физ. свойства продуктов, образующихся при смешении р-ров $CuSO_4$ и Na_2CO_3. Для получения продуктов определенного состава, обладающих желательными физ. свойствами, автор рекомендует следующие условия: отношение $Na_2CO_3 : CuSO_4 = 1,1 : 1$, конц-ии р-ров $\sim 1\ M$, умеренное перемешивание, достаточное время старения для перехода голубого студенистого осадка в кристаллический зеленый $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot xH_2O$. Н. П.

74633. О некоторых солях имидосульфамида. Волштейн Л. М., Писаржевская Н. П., Слуцкая М. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 389—393

Из сульфамида (**I**) по р-ции: $Ba(OH)_2 + 4NH_2SO_2NH_2 \rightarrow Ba[N(SO_2NH_2)_2]_2 + 2NH_3 + 2H_2O$ синтезирована Ba-соль имидосульфамида (**II**). Добавлением $AgNO_3$ к р-ру **II** получен малорастворимый в воде дигидрат Ag-соли имидосульфамида (**III**). Для синтеза Cu-соли имидосульфамида (**IV**) добавляли к титрованному р-ру $CuSO_4$ навеску **II** (молярное отношение 1 : 1), отфильтровывали $BaSO_4$ и испарением фильтрата в вакууме при 30—40° получали **IV** в виде моногидрата голубого цвета, хорошо растворимого в воде. Соль не обезвоживается при 120—140°, плавится при 149°, разлагается при встряхивании со спиртом. Измерение электропроводности $10^{-3}\ M$ р-ров **II**, **III** и **IV** показало, что соли являются обычными электролитами, а не внутрикомплексными соединениями. Определена подвижность аниона $N(SO_2NH_2)^-_2$, равная в среднем 57 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}/*г-экв.* при 25°. Добавление NaOH к р-ру **IV** дает осадок $Cu(OH)_2$. При добавлении к р-ру **III** образуется белый осадок Ag-соли **I**. Р-ция идет согласно ур-нию: $2AgN(SO_2NH_2)_2 + 2NaOH \rightarrow Ag_2(NH)_2SO_2 + NaOSO_2$-$NH_2 + NaN(SO_2NH_2)_2 + H_2O$. Л. В.

74634. Псевдогалогенопроизводные моносилана. Мак-Дермид (Psendo-halogen derivatives of monosilane. Mac-Diarmid A. G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, 2, № 2, 88—94 (англ.)

Силилизоцианид SiH_3NC (**I**) получается с выходом $>90\%$ по ур-нию $SiH_3J + AgNC \rightarrow SiH_3NC + AgJ$ при комнатной т-ре или р-цией SiH_3J с $Hg(CN)_2$ при слегка повышенной т-ре; ранее (Emeléus, Maddock, Reid, J. Chem. Soc., 1941, 353) **I** был ошибочно принят за силилцианид SiH_3CN. Т. пл. **I** 32,4°; вследствие переохлаждения жидкость замерзает при 24°,0—24,1°. Давление пара твердого **I** между —20 и +31°: $\lg p = -2550/T + 10,951$; ΔH сублимации 11,670 *ккал/моль*. Давление пара жидкого **I** между 26 и 46°: $\lg p = -1567/T + 7,735$; ΔH испарения 7,169 *ккал/моль*. Экстраполированная т. кип. 49,6 ± 0,3°. **I** горит, но не самовоспламеняется на воздухе. В темноте при комнатной т-ре **I** разлагается за 1—2 года на 90% по ур-нию: $2x\ \mathbf{I} \rightarrow xSiH_4 + xHCN + [SiHCN]_x$; следы Hg резко ускоряют разложение. **I** количественно гидролизуется холодной водой: $2\ \mathbf{I} + H_2O \rightarrow (SiH_3)_2O + 2HCN$. Пар **I** не реагирует с AgCl. Силилизотиоцианат SiH_3NCS (**II**) получен с выходом 66% по ур-нию: $SiH_3J + AgNCS \rightarrow \mathbf{II} + AgJ$. Т. пл. **II** —51,8 ± 0,2°. Давление пара **II** между —33 и +10°: $\lg p = -1950/T + 8,340$; ΔH испарения 8,923 *ккал/моль*; т. кип. 84,0 ± 4° (константа Трутона равна 25, что указывает на ассоциацию жидкости). **II** — бесцветная жидкость, $d^{20} = 1,05$, с острым запахом. В течение 12 дней при комнатной т-ре **II** разложился на 74% с образованием H_2, SiH_4 и неидентифицированного твердого в-ва. **II** горит, но не самовоспламеняется. **II** быстро гидролизуется холодной водой; выход $(SiH_3)_2O$ равен 46,5% от соответствующего ур-нию $2\mathbf{II} + H_2O \rightarrow (SiH_3)_2O + 2HCNS$. При безуспешных попытках получения силилцианата наблюдалась р-ция $SiH_3J + 5AgCNO \rightarrow Si(NCO)_4 + HOCN + H_2 + 4Ag + AgJ$. SiH_3J не реагирует с KCNO; р-ция пара **II** с AgCNO протекает бурно, но из продуктов изолированы только $Si(NCO)_4$ и HOCN. Молекулы **I** и **II** являются симметричными волчками. Приведены частоты ИК-спектров **I** и **II**. И. Р.

74635. Ацидосилоксены как самостоятельные поверхностные соединения. Каутский, Рихтер (Acidosiloxene als selbständige Oberflächen-Verbindungen. Kautsky Hans, Richter Tillman), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 6, 365—366 (нем.)

Авторы рассматривают силоксен как 2-мерное поверхностное соединение, структура которого может быть изображена ф-лой □ H_6, где знак □ означает $(Si_6)O_{6/2}$, т. е. цикл из шести атомов Si, соединенный с соседними циклами шестью мостиками Si — O — Si. Шесть атомов H, из которых 3 лежат выше и 3 ниже плоскости кольца, могут быть замещены на другие атомы и группы. Исходя из галогенсилоксенов, через окси-, алкокси-, амино-, алкиламино- или ариламиносилоксены авторы получили ряд кислотных производных силоксена. Количественно проведена р-ция получения диацетосилоксена: □ $H_4(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightleftarrows$ □ $H_4(OOCCH_3)_2 + 2H_2O$. Это же соединение получено действием уксусного ангидрида на диоксисилоксен и р-цией CH_3COOH с диметоксисилоксеном. Исходя из ди(этиламино) силоксена и анилиносилоксена получены йодсилоксен, диацетато, дипропионато и дибутиратосилоксены. При р-ции присоединения CO, SO_2, CS_2 к ди(моноэтиламино)силоксену образуются ацидосилоксены, в которых амидокислоты связаны с силоксеном через атом N. Р-ции типа □ $H_4(NHC_2H_5)_2 + SO_2 \rightarrow$ □ $H_4[HN(C_2H_5)SOOH]_2$ проводят не в р-ре, а как хемосорбцию газа. BF_3 присоединяется к диметилсилоксену с образованием оксониевого соединения, обладающего сильной зеленой флуоресценцией: □ $H_4(OCH_3)_2 + 2BF_3 \rightarrow$ □ $H_4[-O(CH_3)\ldots BF_3]_2$. В дибромсилоксене и получаемых из него других производных силоксена с двумя заместителями последние расположены по разные стороны плоскости кольца. И. С.

74636. Соединения германия. Оикава (ゲルマニウム化合・物及川浩), 炭研, Танкэн, J. Coal. Res. Inst., 1955, **6**, № 10, 9—30 (япон.)

Обзор. Библ. 212 назв. В. Ш.

74637. Соединения циркония. II. Термическая диссоциация $ZrOBr_2 \cdot 8\ H_2O$. Такаги (ジルコニウム塩類の研究．第2報　．臭化ジルコニル．8 水化物の熱分 解．高木貞惠），日本化學雜誌．Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76,** № 4, 443—444 (япон.)

Термическое разложение $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$ во влажном воздухе при 75° приводит к образованию $ZrOBr_2 \cdot 6H_2O$, а при 125° к образованию $ZrOBr_2 \cdot 3H_2O$; в сухом воздухе образуются соединения неопределенного состава. Безводн. $ZrOBr_2$ ни в одном случае обнаружен не был. Предположено, что имеет место р-ция $ZrOBr_2 + H_2O = ZrO_2 + 2\ HBr$. Разложение $2ZrOBr_2 = ZrO_2 + ZrBr_2$ начинается при 350°, что на 50° ниже т-ры разложения $ZrOCl_2$. Часть I см. РЖХим, 1956, 61254

Chem. Abstrs, 1956, **50,** № 6, 3937 K. Yamasaki

74638. Химия кислородных соединений фосфора в свете структурной теории. Ходаков Ю. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1,** № 3, 368—384

Обзор работ кафедры химии Московского авиационного ин-та им. С. Орджоникидзе. Библ. 12 назв. А. Н.

74639. Фосфаты этилендиамина и двухвалентных металлов. Новый ряд двойных солей. Маст, Эспер (Some divalent metal ethylendiammonium phosphates; a new series of double salts. Mast Roy C., Oesper Ralph E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77,** № 24, 6474—6477 (англ)

В результате изучения систем, содержащих Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} или Ni^{2+}, En и орто- или пирофосфат-ион, установлено существование ряда двойных солей. Белые кристаллы $Mg(EnH_2)(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ образуются при pH 4,6—4,8 и не изменяются до pH 8,0—8,2. $Mg_2(EnH_2)(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ образуется при pH $>$ 8,0—8,2 при избытке En или PO_4^{3-}. $Mg(EnH_2)(P_2O_7) \cdot 4.5\ H_2O$ получается при pH 3,6—3,8 при избытке En или $P_2O_7^{4-}$, устойчив до pH 10. $Zn_2(EnH_2)(PO_4)_2$ образуется в большинстве случаев в системе $Zn^{2+} - EnH_2^{2+} - PO_4^{3-}$ в широком интервале pH. $Zn_3(EnH_2)_2(HPO_4)(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ получается при прибавлении 0,5 *M* En к р-ру, содержащему 0,8 *M* $ZnSO_4 + 0{,}5\ M\ H_3PO_4 + 30\ mM$ En $(HCl)_2$ в отношении 2 : 1 : 2. $Zn(EnH_2)_2(PO_4)_2$ получается при смешении $Zn_2(EnH_2)(PO_4)_2$ с 40%-ным р-ром En, кристаллизуется в виде прямоугольных призм. $Mn_2(EnH_2)(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ образуется при pH 6,5—6,6 при прибавлении En к р-ру $H_3PO_4 + MnSO_4$ (1 : 1 или 2 : 1). Розовые игольчатые кристаллы $Mn_2(EnH_2)(HPO_4)_3 \cdot H_2O$ получаются при прибавлении En к р-ру $H_3PO_4 + MnSO_4$ (2 : 1) при pH 4,6. $Mn(EnH_2)(P_2O_7) \cdot H_2O$ получается при pH 4 из осадка, образующегося при pH 1,7 при добавлении En к р-ру $H_4P_2O_7 + MnSO_4$, устойчив при нагревании (при 155° теряет лишь 3,5% от начального веса), кристаллизуется в виде мелких иголочек или сферолитов. $Ni(EnH_2)(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ осаждается при pH 6,1 при прибавлении Ni^{2+} к EnH_3PO_4, а также при pH 4,7 при прибавлении En к $NiSO_4 + H_3PO_4 \cdot Ni(EnH_2)(P_2O_7) \cdot 4H_2O$ образуется при pH 6,1 изоморфного осадка, выпадающего при pH 3,2 при прибавлении En к р-ру $NiSO_4 + H_4P_2O_7$ (1 : 1). При р-ции тетраметафосфата Na с En при pH 1,0 получен $Na_2(EnH_2)(P_4O_{12}) \cdot 2H_2O$, призматич. кристаллы, не теряющие воду при 105°. И. С.

74640. Соединения серы с азотом и фтором. II. Получение и свойства SNF_3. Глемзер, Шрёдер (Schwefel-Stickstoff — Fluorverbindungen. II. Darstellung und Eigenschaften von SNF_3. Glemser Oskar, Schröder Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284,** № 1—3, 97—100 (нем.)

При пропускании смеси SNF и SN_2F_2 над AgF_2 при 20° образуется бесцветный SNF_3 (**I**), очищаемый фракционированием в высоком вакууме и устойчивый в течение долгого времени. Свойства **I**: т. пл.— 81°, т. кип.— 23°, плотность при —80° 1, 92 *г/см*³; давл. насыщ. пара при 213,3; 221,8; 230,3; 234,3; 237,8; 242,8 и 248,8° K равно 120,0; 197,0; 309,3; 384,0; 444,5; 552,5 и 721,2 *мм* рт. ст.; ΔH испарения 5211 *кал/моль*, константа Трутона 20,8; газ мономерен. Под действием воды и особенно разб. щелочи **I** быстро гидролизуется, образуя NH_4^+, F^- и SO_3^{2-}; на этом основании авторы принимают для **I** строение $F_2S = N - F$. Часть I см. РЖХим, 1956, 15821. И. Р.

74641. Химия карбонатных соединений урана. Теория и применение. Мак-Клейн Л., Баллвинкель Е., Хюггинс Дж. В кн.: Химия ядерного горючего (Докл. ин. ученых на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева, 1955), М., Госхимиздат, 1956, 59—90

Обзор. Библ. 44 назв. В. Ш.

74642. О ферратах. Шольдер, Бунзен, Киндерфатер, Цейсс (Zur Kenntnis der Ferrate. (VI). Scholder R., Bunsen H. v., Kindervater F., Zeiss W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282,** № 1—6, 268—279 (нем.)

K_2FeO_4 (**I**) получен окислением при 45° пасты $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, смешанной с конц. р-ром KOH, введением избытка р-ра KOBr; из отделенной после охлаждения р-ра до 0° смеси разб. р-ром KOH извлекаются **I** и KBr, после чего **I** высаливается 50%-ным р-ром KOH при 0°. Cs_2FeO_4 (**II**) получен аналогичным методом из CsOH, смешанного с большим избытком NaOH. $BaFeO_4 \cdot xH_2O$ (**III**) и $SrFeO_4 \cdot xH_2O$ (**IV**) получены осаждением р-ров **I** в разб. KOH действием р-ров ацетатов при 0°. **I** быстро разлагается в атмосфере O_2 при т-рах $>$ 200°. При 350° образуются твердые р-ры **I** и K_3FeO_4 (**V**). При 700° в основном протекает р-ция 2 **I** = **V** + $KFeO_2 + O_2$; при 800—1000° **V** частично разлагается. При выщелачивании продуктов разложения холодным разб. р-ром NaOH образуется **I** за счет диспропорционирования **V**. Нагревание смеси **I** и Na_2O (2 : 1,05) в токе сухого O_2 при 450—600° приводит к образованию смеси **V** и Na_3FeO_4, диспропорционирующейся при выщелачивании. При высушивании **III** и **IV** при 4° получены почти безводн. в-ва, содержащие только адсорбированную воду. При хранении **III** при комнатной т-ре количественно протекает р-ция: **III** = $BaFeO_3 \cdot xH_2O + 0{,}5\ O_2$; **III**, содержащий только 1—2% H_2O, может сохраняться неограниченно долго. При нагревании **III** в токе O_2 содержание активного O в остатке падает до минимума при 250°; при 320—350° начинается повторное окисление, приводящее при 750—800° к чистому $BaFeO_3$. Сходство дебаеграмм **III** и **IV** и $KMnO_4$ показывает, что эти соединения изотипны и что **III** и **IV** кристаллизуются в ромбич. сингонии. И. Р.

74643. Алкинильные соединения переходных металлов. Сообщение V. Алкинильные комплексы меди. Наст, Пфаб (Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen. V. Mitteil.: Alkinylokomplexe von Kupfer. Mast Reinhard, Pfab Wolfgang), Chem. Ber., 1956, **89,** № 2, 415—421 (нем.)

Триалкинилокупрааты (ТАК) получены р-циями растворенных в жидком NH_3 реагентов $3\ KC{\equiv}CR + CuJ \rightarrow K_2[Cu(C{\equiv}CR)_3] + KJ$, где R = H (**I**) или CH_3 (**II**); они осаждаются в виде бесцветных кристаллоаммиакатов $K_2[Cu(C{\equiv}CH)_3] \cdot xNH_3$, где $x \geqslant 4$, легко теряющих весь NH_3 в высоком вакууме при комнатной т-ре. **II** диамагнитен, $x_g = -0{,}7\ 10^{-6}$. Желтый $K_2[Cu(C_2C_6H_5)_3] \cdot 2NH_3$ (**III**) легко растворим в жидком NH_3 и получен р-цией взвеси $CuC_2C_6H_5$ и недостатка $KC_2C_6H_5$ в NH_3. В высоком вакууме **III** полностью теряет NH_3 при т-ре $<$ 0°. ТАК колич. разлагаются водой: $2\ [Cu(C_2H)_3]^{2-} + 4\ H_2O \rightarrow Cu_2C_2 + 5\ C_2H_2 + 4\ OH^-$ и $[Cu(C_2R)_3]^{2-} + 2\ H_2O \rightarrow CuC_2R + 2RC_2H + 2OH^-$ (R = CH_3, C_6H_5); в отличие от крайне взрывчатого Cu_2C_2, эти комплексы не чувствительны к удару. $CuC_2C_6H_5$ (**IV**) присоединяет жидкий NH_3, превращаясь в белые чешуйки $CuC_2C_6H_5 \cdot NH_3$ (**V**), пере-

ходящего при комнатной т-ре в токе N_2 в **IV**. Соединение **V** получается и р-циями CuJ, NH_3 и $HC_2C_6H_5$ или $NaC_2C_6H_5$ (**VI**). Диалкинилокупрааты (ДАК) желтоваты и хорошо растворимы в NH_3. Они получены р-циями в жидком NH_3: $CuC_2R + KC_2R \rightarrow K\ [Cu(C_2R)_2]$, где $R = CH_3$, C_6H_5; полученный по р-ции **IV** + **VI** + $2NH_3 \rightarrow Na\ [Cu(C_2C_6H_5)_2]\cdot 2NH_3$ (**VII**) легко теряет весь NH_3; при —78° промежуточно образуется моноаммиакат. ДАК образуются и действием CuJ на ТАК в присутствии жидкого NH_3. Избыток CuJ разлагает **VII** до **V**. Смешением р-ров $[Ni(NH_3)_6](SNC)_2$ и **VII** получен фиолетовый кристаллич. осадок $[Ni(NH_3)_6][Cu(C_2C_6H_5)_2]\cdot 2NH_3$, превращающийся при комнатной т-ре в $NiCu_2\ (C_2C_6H_5)_4\cdot 4NH_3$. По отношению к протолизу и нечувствительности к ударам ДАК сходны с ТАК. При попытках получения алкинилокупратов установлено, что р-р $[Cu(NH_3)_4]\ (NO_3)_2$ по-разному реагирует с KC_2H и KC_2CH_3. В первом случае выпадает черный ацетиленид $Cu(2+)$: $Cu(NH_3)_4{}^{2+} + 2C_2H^- \rightarrow CuC_2 + C_2H_2 + 4NH_3$; во втором — протекает колич. окисление аниона пропинила $2\ [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4[C_2CH_3]^- \rightarrow 2CuC_2CH_3 + H_3C{-}C \equiv C{-}C{\equiv}CH_3$. Аналогично протекает реакция с $K\ [C_2C_6H_5]$: $3[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 6\ [C_2C_6H_5]^- + xNH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]\,[Cu(C_2C_6H_5)_2]_2\cdot xNH_3$(**VIII**)$+ C_6H_5C{\equiv}C{-}C{\equiv}CC_6H_5$ (**IX**) $+ 8NH_3$; при испарении NH_3 **VIII** теряет NH_3, разлагаясь в результате самоокисления-самовосстановления на **IV** и **IX**. Действием этилендиамина на р-р **VIII** получен фиолетовый $[CuEn_2]\ [Cu(C_2C_6H_5)_2]_2\cdot 12\ NH_3$ (**X**), разлагающийся при —30° до зеленого диаммиаката; при комнатной т-ре последний теряет En и разлагается подобно комплексу **VIII**. Комплексы **X** разлагаются водой с образованием $[Cu(En)_2]^{2+}$, **IV** и $C_6H_5C_2H$. Сообщение IV, РЖХим, 1956, 68100. И. Р.

74644. К вопросу о возникновении комплексного соединения при сплавлении сульфата и теллурита меди. Я к о в л е в а В. С., Т р о ц к и й Б. П. Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 257—263

$CuTeO_3$ (**I**) получен сплавлением эквимолярных кол-в CuO с TeO_2 или TeO_2 с $CuSO_4$ (**II**). Т-ра плавления 600°, $d_4^{20} = 5{,}736 \pm 0{,}002$. В точке плавления уд. электропроводность **I** резко возрастает от 0,030 до 0,151 *ом*$^{-1}$, что указывает на ионный характер проводимости **I** в расплаве. Полиморфные превращения **I** при его охлаждении до 200° не наблюдаются. До 700° **I** не разлагается. **I** не растворим в воде, трудно растворим в р-рах H_2SO_4 и легко растворим в конц. р-рах HCl. При действии NaOH **I** разрушается с образованием $Cu\ (OH)_2$ и Na_2TeO_3. Водн. р-ры NH_3 слабо действуют на **I**, а р-ры En заметно его растворяют. При сплавлении **I** с **II** или избытка **II** с TeO_2 образуются темно-зеленые кристаллы комплекса $CuTeO_3\cdot 2CuSO_4$ (**III**), идентифицированного методами растворимости и термич. анализа. **III** испытывает полиморфное превращение при 650°, плавится при 760° и начинает распадаться при 790—800°. Плотность **III** $d_4^{20} = 4{,}434 \pm 0{,}002$. Комплекс **III** не растворяется и не взаимодействует с пиридином, хинолином, анилином, глицерином и их р-рами. **III** не растворяется в безводн. En, но легко растворяется в 2,5 *M* р-ре En. В конц. HCl **III** растворяется с образованием желтого р-ра, в разб. HCl, разб. и конц. H_2SO_4 — не растворяется. Н. П.

74645. К вопросу о взаимодействии теллурита меди и дисульфатотеллуритокупроата меди с водным раствором этилендиамина. Я к о в л е в а В. С. Т р о ц к и й Б. П., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 2, 264—273

$CuTeO_3$ (**I**) очень медленно растворяется в водн. En; в 2,5 *M* En при 25° растворимость **I** составляет 0,174 *моль/л*. При добавлении спирта к насыщ. р-ру **I** в En выделяются негигроскопичные фиолетовые кристаллы, состав которых отвечает ф-ле $[CuEn_2(H_2O)_2]TeO_3$. В отличие от **I**, комплекс $CuTeO_3\cdot 2CuSO_4$ (**II**) нацело растворяется в 2,5 *M* En, образуя р-ры интенсивно синего цвета. В широком интервале состава исходных шихт $CuSO_4$ — **I** в р-р переходит только **II**, что указывает на отсутствие каких-либо других комплексов в изучаемой системе. На основании данных о растворимости **II** в водн. En и по результатам определения состава кристаллов, выпадающих из насыщ. р-ра при добавлении спирта и безводн. En, авторы считают вероятной для **II** ф-лу $Cu_2[Cu(SO_4)_2(TeO_3)]$. Эта ф-ла подтверждается результатами измерений электропроводности и чисел переноса. Фиолетовые кристаллы, выпадающие при добавлении спирта к конц. р-ру **II** в водн. En, не гигроскопичны и могут быть высушены над H_2SO_4. При растворении в воде эти кристаллы дают фиолетовый р-р. Результаты анализа фиолетовых кристаллов и цвет их р-ров согласуются с вероятной ф-лой: $[CuEn_2(H_2O)_2]_2[Cu(SO_4)_2(TeO_3)]$. При добавлении безводн. En к водно-этилендиаминовому р-ру **II** выделяются синие кристаллы, состав которых на основании данных анализа и цвета комплекса авторы выражают ф-лой $[CuEn_3]_2[Cu(SO_4)_2(TeO_3)]$. Н. П.

74646. О комплексах металлов с аминокислотами. I. α-Аланин. Метод непрерывных изменений. α-Аланин. Кондуктометрический метод и метод функции образования. III. β-Аланин. IV. Фенилаланин. К ю р ш о (Contridution a l'étude des complexes métalliques des aminoacides. I. α-Alanine Méthode des variations continues II. α-Alanin. Méthode conductimétrique det méthode de la fonction de formation. III. β-Alanine. IV. Phenyl-alanine. C u r c h o d J e a n), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 1, 125—151; № 2, 182—197; № 3, 241—255; 256—263 (франц.)

Подробное изложение опубликованных ранее работ автора (РЖХим, 1956, 22224, 39296).

I. Сочетанием потенциометрич. метода определения конц-ий ионов в р-ре со спектрофотометрич. методом непрерывных изменений (метод назван автором «электроспектрофотометрическим») подтверждено существование 5 комплексов Cu^{2+} с α-аланином (**I**): CuR^+, CuR_2, CuR^{2+}, CuR_2^{2+} и CuR_2^+, где R^- — отрицательный ион **I**.

II. Комплексы Cu^{2+} с **I** изучались кондуктометрич. методом, методом функции образования и электроспектрофотометрич. методом. Вычислены коэфф. активности ионов, участвующих в р-циях, и ионная сила тех р-ров, которые ранее были использованы для определения кажущихся констант нестойкости комплексов Cu^{2+} с **I**. Из этих данных вычислены термодинамич. константы pK_1 и pK_2, отвечающие равновесиям $Cu^{2+} + R^- \rightleftarrows CuR^+$ и $Cu^{2+} + 2R^- \rightleftarrows CuR_2$, равны соответственно 8,49 и 15,58 (электроспектрофотометрич. метод). Эти величины хорошо совпали с вычисленными из результатов исследования методом функции образования $pK_1 = 8{,}41$ и $pK_2 = 15{,}49$. Автор подробно рассматривает сравнительные достоинства и недостатки электроспектрофотометрич. метода и метода функции образования.

III. Методы, разработанные для изучения комплексов Cu^{2+} с **I**, использованы для исследования аналогичных комплексов Cu^{2+} с β-аланином (**II**). Вычислены термодинамич. константы нестойкости pK_1 и pK_2', отвечающие равновесиям $Cu^{2+} + R^- \rightleftarrows CuR^+$ и $Cu^{2+} + 2R^- \rightleftarrows CuR_2$ (где R^- — отрицательный ион **II**), равны соответственно $7{,}60 \pm 0{,}07$ и $13{,}8 \pm 0{,}3$.

IV. Автор считает вероятным существование нестойких нециклич. комплексов Cu^{2+} с фенилаланином (**III**), содержащих диполярный ион **III**, и доказанным образование циклич. комплексов Cu^{2+} с отрицательным ионом **III** (R^-). Для последних вычислены термодинамич. константы нестойкости: равновесиям $Cu^{2+} + R^- \rightleftarrows CuR^+$ и $Cu^{2+} + 2R^- \rightleftarrows CuR_2$ соответствуют $pK_1 = 7{,}87$ и $pK_2 = 14{,}77$. Сравнивается прочность комплексов Cu^{2+} с **I**, **II** и **III**. Уменьшение прочности циклич. комплексов от **I** к **II** связывается с увеличением числа членов в цикле (от 5 до 6). Отмечается, что аммиачные комплексы Cu^{2+} прочнее нециклич. комплексов с **I** и **II**, но менее прочны, чем циклич. комплексы с **I**, **II** и **III**. Л. В.

74647. Комплекс двухвалентного серебра с цинхомероновой кислотой. Банерджи, Рай (Bipositive silver complex with cinchomeronic acid. Banerjee Bireswar, Ray Priyadaranjan), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 8, 474—475 (англ.)

Окислением смеси р-ров $AgNO_3$, цинхомероновой к-ты и $K_2S_2O_8$ на холоду получены темно-красные кристаллы $Ag(C_7H_4NO_4)_2$ (**I**) с 2-валентным Ag, устойчивые в сухом воздухе, умеренно растворимые в воде, разлагающиеся разб. к-тами и щелочами. **I** количественно выделяет йод из подкисленного р-ра KJ с образованием AgJ. Комплекс **I** парамагнитен, $\mu_B = 1{,}74$. В. Ш.

74648. Роданогалогенидные комплексы двухвалентной ртути в растворе. Яцимирский К. В., Тухлов Б. Д., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 356—365

При добавлении р-ров KX (X = Cl, Br) к системе $Hg(NO_3)_2$—KCNS—$Fe(NO_3)_3$, в которой Hg (2+) полностью связана с $Hg(CNS)_2$ (**I**), а Fe образует комплекс $FeCNS^{2+}$, из **I** вытесняются ионы CNS^-, в свою очередь образующие дополнительные кол-ва $FeCNS^{2+}$. Эти р-ции ведут к увеличению оптич. плотности р-ра с возрастанием конц-ии KX. Р-ции замещения идут в 2 ступени: $Hg(CNS)_2 + X^- \rightleftarrows Hg(CNS)X + CNS^-$ (1), $Hg(CNS)X + X^- \rightleftarrows HgX_2 + CNS^-$ (2). В большом интервале конц-ий KCl равновесие (2) незначительно налагается на (1), так как второй ион CNS^- вытесняется с большим трудом и при значительном избытке KCl. В бромйдсодержащих системах равновесия (1) и (2) в гораздо большей степени налагаются друг на друга. Однако в обоих случаях сохраняется постоянство ступенчатых констант равновесия (*K*) с изменением конц-ии KX, что подтверждает ступенчатый характер процесса. Средние значения K_1^{Cl} и K_1^{Br}, вычисленные из результатов спектрофотометрич. определений, равны соответственно $(4{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-2}$ и $4{,}7 \pm 0{,}7$. Величины K_2 рассчитывались при условии отсутствия **I** в смеси и с учетом образования комплексов HgX_3^-. Средние значения K_2^{Cl} и K_2^{Br} равны соответственно $(1{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$ и $0{,}34 \pm 04$. По значениям K_1, K_2 и констант нестойкости HgX_2 вычислены константы нестойкости Hg(CNS)Cl ($K = 8{,}4 \cdot 10^{-17}$); Hg (CNS) Br ($K = 1{,}6 \cdot 10^{-18}$) и $Hg(CNS)_2$ ($K = 3{,}4 \cdot 10^{-18}$). Н. П.

74649. О некоторых производных фталоцианина. Колаитис (Sur quelques dérivés de la phtalocyanine. Colaïtis Denise), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1026—1027 (франц.)

Нагреванием смеси 6 молей *о*-цианобензамида (**I**) с 1 молем $AlCl_3$ до 250° получен $(C_8H_4N_2)_4AlCl$ (**II**). Аналогичные **II** продукты образуются при взаимодействии **I** с $GaCl_3$, $InCl_3$ и InJ_3. Рсе они представляют собой мелкокристаллич. в-ва сине-фиолетового цвета. Ge образует при взаимодействии с **I** окрашенное соединение, солержащее 1 атом J на 1 молекулу фталоцианина. По мнению авторов, это соединение солержит Ge(2+) и Ge(4+) Н. П.

74650. Комплексы некоторых металлов с эриохромом черным Т. Каненива (Eriochrome Black T. の錯鹽に就いて・金庭延慶），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmaп Soc. Japan. 1956, **76**, № 2 136—140 (япон.; рез. англ.)

Спектрофотометрическим методом исследовалось комплексообразование эриохрома черного Т (**I**) с Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} и Cr^{3+}. Измерения производились при pH 3,4; 5,9; 8,2; 10,0 и 13,5. Ионы Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} образуют комплексы при любых pH; Zn^{2+}, Cd^{2+} и Mg^{2+} — только в щел. среде; Ba^{2+} и Sr^{2+}, при конц-ии $3 \cdot 10^{-4}$ *M* комплексов не образуют; Cr^{3+} в щел. среде комплекса не образует, в кислой среде образуется продукт с неустановленным составом. При pH 10 состав комплексов **I** с Cu^{2+} и Co^{2+} 1 : 4; **I** с Ni^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} 1 : 2; **I** с Mg^{2+} 1 : 1. В. Ш.

74651. Комплексные салицилаты некоторых металлов. Статья 2. Звягинцев О. Е. Судариков Б. Н. 1. О салицилатах четырехвалентного циркония. 2. Салицилаты тория. 3. Салицилаты лантана. Соавтор Барсукова З. С., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 1, 69—75

1. Р-ры солей Zr (4+) начинают осаждаться салициловой к-той (H_2Sal) при pH 0—1 и количественно осаждаются в виде ZrO $(HSal)_2$ (**I**) при pH 4—5. Растворимость **I** в воде равна 5—6 *мг* Zr в 1 *л* р-ра; **I** растворяется в разб. р-рах KOH или NH_3 в виде $[ZrO(Sal)_2]^{2-}$ (**II**), не устойчивого при нагревании.

2. Осаждение салицилата Th (4+) начинается при pH ~ 1; растворимость ThO $(HSal)_2$ (**III**) в воде близка к 1—2 *мг/л*; в р-ре NaHSal **III** образует еще менее устойчивый, чем **II**, комплекс $[ThO(Sal)_2]^{2-}$.

3. Осаждение салицилата La начинается при pH 3 и заканчивается при pH 7; La $(HSal)_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$ (**IV**) не образует растворимых комплексных салицилатов. Приведены термограммы разложения **I**, **III** и **IV**. Статья 1 см. РЖХим, 1956, 46659. И. Р.

74652. Комплексные соединения четырехвалентных циркония и гафния с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Морган, Джастус (Complex compounds of zirconium (IV) and hafnium (IV) with ethylenediaminetetracetic acid. Morgan L. O., Justus Norman L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78** № 1, 38—41 (англ.)

Прибавление солей этилендиаминтетрауксусной к-ты (**I**) к р-рам перхлоратов Zr (4+) и Hf (4+) стабилизирует их в отношении выделения осадков гидроокисей при действии NaOH; выделение гидроокисей происходит лишь при pH >9. При потенциометрич. титровании смесей перхлоратов Zr и Hf **I** обнаружены те же эквивалентные точки (при pH 4—5 и 7—8), что и для свободной **I**; осаждение гидроокисей происходит через образование комплексов, возникающих при гидролизе полимерных комплексов Zr (4+) и Hf (4+) с **I**, в которых две ацетатные группы **I** остаются несвязанными. Спектрофотометрич. исследованием параллельных р-ций **I** с ионами Zr^{4+} и Cu^{2+} найдено, что константа устойчивости комплекса Zr с отношением Zr : **I**=1 в 12,5 раз больше, чем для комплекса Cu^{2+}, и равна $\sim 2{,}5 \cdot 10^{19}$ при 25°. Устойчивость соответствующего комплекса Hf^{4+} меньше в ~ 2 раза. Комплекс, выделенный из водн. р-ров, содержавших избыток **I**, при pH 6 содержал 1,1 моля **I** на 1 атом Zr. И. Р.

74653. Химия комплексов нитрозила. Часть II. Обмен Cl^{36} между нитрозилхлоридом и некоторыми нерастворимыми хлоридами металлов. Льюис, Соуэрби (Chemistry of nitrosyl complexes. Part II. Exchange of ^{36}Cl between nitrosyl chloride and some insoluble metal chlorides. Lewis J., Sowerby D. B.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 150—153 (англ.)

Обмен радиоактивного Cl^{36} между тонкоизмельченными $ZnCl_2$ (**I**), $CdCl_2$ (**II**) или $HgCl_2$ (**III**) и жидким NOCl (**IV**) быстро протекает при —15°, хотя **I**—**III** не растворимы в **IV**. Авторы считают, что это обусловлено образованием неустойчивых комплексов $[NO]^+[MCl_3]^-$ из **I**—**III** и адсорбированного **IV**; при избытке **IV** протекает более медленный гетерог. обмен. Не образующие комплексов с **IV** NaCl, KCl или AgCl (**V**) не обменивают Cl^{36} с **IV** соответственно при — 10, —20 и —15°. Весьма устойчивый нитрозониевый комплекс $(NO)_2[SnCl_6]$ также не обменивает Cl^{36} с **IV** при —15 или —20°. На свету протекает медленный гетерог. обмен Cl^{36} между **IV** и **V**, вероятно, связанный с фотохимич. разложением **IV** и **V**. Часть I см. РЖХим, 1956, 12641. И. Р.

74654. Купферонаты уранила. Хортон (The uranylcupferrates. Horton William S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 897—899 (англ.)

При смешении р-ра $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ в CH_3OH или C_2H_5OH с р-ром купферона в 50%-ном водн. CH_3OH выделяется устойчивый до 200° оранжево-желтый $NH_4[UO_2(C_6H_5N_2O_2)_3]$ (**I**). **I** кристаллизуется в куб. системе (ф. гр. T^4 - P 2_1 3), *a* 13,28 A, ρ (рент.) 1,98, ρ 2,02, *n* = 4; опреде-

ляющий положение атомов U параметр $x = 0{,}162$. Атомы U, O и NH^{+}_4 лежат на тройной оси, являющейся пространственной диагональю элементарного куба; три остатка купферона расположены симметрично относительно этой оси и эквивалентны между собой. Показатель преломления **I** равен 1,53. Аналогичным методом из продуктов замещения аммония купферона на H или на щел. металлы получены $M[UO_2(C_6H_5N_2O_2)_3]$, где M — H (**II**), Na (**III**), K (**IV**). Р-циями двойного обмена из водн. или водно-спиртового р-ров **III** получены соли с M — Rb (**V**) и Cs (**VI**). **II** разлагается при комнатной т-ре; **III**—**VI** устойчивы, окрашены в цвета от желтого до красно-оранжевого. Растворимость **I**, **III**, **IV**, **V** и **VI** при комнатной т-ре равны ~ 2; 7; 0,7; 0,4 и 0,2 *ммоль/л*. **V** и **VI**, но не **III**, кристаллизуются в куб. системе. И. Р.

74655. Образование нитрозилкарбонила кобальта в водных растворах. Бор, Мохаи (Formation of cobalt nitrosyl carbonyl from aqueoux solutions. B o r G., M o h a i B.), Research, 1956, **9**, № 5, S22—S23 (англ.)

Количественное изучение р-ции образования нитрозилкарбонила кобальта при действии NO на $Na[Co(CO)_4]$ показывает, что окись азота не только присоединяется к Co, но и окисляет его от степени окисления 1 — до степени окисления 0. Р-ция идет по ур-нию: $2[Co(CO)_4]^- + 3NO + H_2O \rightarrow 2Co(CO)_3NO$ (**I**) $+ 2CO + 2OH^- + {}^1/_2N_2$. С чистым р-ром $Na[Co(CO)_4]$ выход **I** доходит до 75—80%. Остальной Co окисляется вследствие побочных р-ций, идущих в щел. р-ре: $2[Co(CO)_4]^- + 11NO + 10OH^- \rightarrow 2Co^{2+} + 8CO_3^{2-} + 5H_2O + 5{,}5N_2$. $2[Co(CO)_4]^- + 9NO + 6OH^- \rightarrow 2Co^{2+} + 6CO_3^{2-} + 2CO + 3H_2O + 4{,}5N_2$. Как показывают контрольные опыты, первоначально образовавшийся **I** также может разлагаться в щел. среде по ур-нию $2Co(CO)_3NO + 6NO + 8OH^- \rightarrow 2Co^{2+} + 6CO_3^{2-} + 4H_2O + 4N_2$. Авторы считают, что NO в **I** связан не в виде нитрозил-иона, а в виде нейтр. группы И. С.

74656. Кинетики и механизм реакции образования мочевинного комплексного соединения трехвалентног хрома. Яцимирский К. Б., Ясинскен Э. И., Ж. нерган. химии, 1956,1, № 3, 438—444

Изучены равновесие и кинетика р-ции $Cr(H_2O)_6^{3+} + CON_2H_4$ (**I**) $\rightleftharpoons [Cr(CON_2H_4)(H_2O)_5]^{3+} + H_2O$ (**II**) (1) путем измерения оптич. плотности р-ров, содержащих различные кол-ва $Cr(NO_3)_3$ и **I**. Константа нестойкости **II** равна 4,72 при 18—20° и ионной силе 0,024. Скорость р-ции (1), протекающей по двум механизмам, может быть выражена ур-нием: $dx/dt = k_1C(a - x) - k_2x + \varkappa_1C^2(a - x) - \varkappa_2x$, где a и C — начальные конц-ии соответственно $Cr(NO_3)_2$ и **I**, x — конц-ия **II**, k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной р-ций, а $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — константы скорости автокаталитич. прямой и обратной р-ций. Вычислены значения k_1, k_2, $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ при 20, 30 и 40°. Предполагается, что при р-ции (1) имеет место образование комплекса типа $(H_2O)_5CrOH...H...OCN_2H_4^{3+}$, в дальнейшем разрушающегося при взаимодействии со второй молекулой **I** с образованием **II**. К. Я.

74657. Восстановительные способности тетрацианомолибдеатов. Михалевич К. Н., Науч. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, вып. 29, 51—62

При действии цианидов на $MoO(OH)_3$ образуются ионы MoO_4^{2-} и $[Mo(CN)_8]^{4-}$ (**I**). В **I** атом настолько сильно экранирован восемью группами CN, что восстановительные свойства для него не характерны. Поэтому даже такие электроположительные металлы, как Cu и Ag, образуют устойчивые соли $Ag_4[Mo(CN)_8]$ и $Cu_2[Mo(CN)_8] \cdot 7H_2O$. В результате замещения 4 групп CN в **I** на группы OH переход Mo (4+) в Mo (6+) значительно облегчается и окислительно-восстановительный потенциал пары Mo (5+)/Mo (4+) понижается от + 0,82 *в* для **I** до + 0,10 *в* для тетраокситетрацианомолибдеата (**II**). Потенциометрич. титрование **II** р-ром $K_3Fe(CN)_6$ с индикаторным Pt-электродом можно использовать для колич. определения растворимых солей этого ряда. Такие соли могут восстанавливать катионы или непосредственно до металлов (Ag^+ в аммиачных р-рах) или же до низшей степени окисления (образование зеленых кристаллов $[Cu(NH_3)]_2[Cu_2(CN)_4(NH_3)_2]$ при действии р-ра $K_4Mo(OH)_4(CN)_4] \cdot 6H_2O$ на аммиачный р-р $CuSO_4$). Величина электродного потенциала Mo зависит, по мнению автора, от состояния поверхности и р-ции среды. Mo в виде проволоки вытесняет Ag из кипящего 20%-ного р-ра $K[Ag(CN)_2]$. На этом основании автор считает, что нормальный электродный потенциал Mo $\leqslant -0{,}29$ *в*. Н. П.

74658. Радиохимическое изучение ультрамикроколичеств металлорганических соединений. II. Состав дитизоната полония. Исимори (Radiochemical studies on ultra-micro quantities of organometallic compounds. II. On the composition of polonium dithizonate. I s h i m o r i T o m i t a r o), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 8, 520—522 (англ.)

Методом, описанным в сообщении I (РЖХим, 1956, 68603), определен состав комплекса Po с дитизоном (Dz). Установлено, что отношение Po : Dz в комплексе равно 1 : 2. По мнению автора, состав дитизоната может отвечать ф-лам $PoDz_2$ или $PoODz_2$. Н. П.

74659. Реакция между пентакарбонилом железа и аммиаком при высоких давлениях окиси углерода. Утида, Бандо (Reaction between iron pentacarbonyl and ammonia under high pressure of carbon monoxide. U c h i d a H i r o s h i, B a n d o K e n i c h i r o), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 40—43 (англ.)

Смесь $Fe(CO)_5$ (**I**) безводн. NH_3 (**II**) и CO не реагирует в автоклаве до 150°; при 180° образуется не растворимый в большинстве р-рителей порошок эмпирич. состава $Fe_2(CN)_4(CO)(NH_3)_4$ (**III**) и жидкость. В смесях, 0,25 моля **I** и 2,35 моля **II** при 175—185° происходит разложение **I**. При низких начальных давлениях CO (*P*) максим. выход **III** наблюдается при 70 *ат*, дальнейший рост *P* уменьшает выход **III**, но увеличивает кол-во непрореагировавшего **I**. При *P* 105—113 *ат* возрастание отношения **II** : **I** увеличивает выход **III** до 90% и одновременно увеличивает выход формамида (**IV**). Из р-ра **III** в холодном 10%-ном р-ре KOH высаливанием спиртом выделены желтые призматич. кристаллы $K_2[Fe(CN)_4(CO)(NH_3)] \cdot 1{,}5H_2O$ (**V**); принято, что **III** имеет строение $[Fe(NH_3)_3]^{2+}[Fe(CN)_4(CO)(NH_3)]_2^-$. При действии CO на смеси **I** и **II**, содержащие избыток **I**, получен порошок $Fe_2(CN)_4(CO)_2(NH_3)_3$ (**VI**), при обработке **VI** р-ром KOH, аналогичной примененной для **III**, также выделен осадок **V**. Образование **IV** из CO и **II** при 175—185° ускоряется в присутствии смеси **III** и жидкости; в последней содержится карбамат аммония и мочевина, которая и ускоряет образование **IV**. И. Р.

74660. Щавелевокислые комплексы железа (III). Бабко А. К., Дубовенко Л. И. Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 660—668

Состав комплексов, образующихся в р-рах солей Fe (3+) с ионами щавелевой к-ты (**I**), изучен оптич. методом физ.-хим. анализа р-ров. Изомолярная серия систем: роданид Fe (3+) — **I** и салицилат Fe (3+) — **I** в среде 0,1 н. HNO_3 — показала максимум ослабления оптич. плотности при отношении Fe (3+) : **I** = 1. Последняя серия изучена также при pH 1,3; 1,9; 2,5; найдено, что положение максимума сдвигается в сторону отношения Fe (3+) : **I** = 1 : 2. Сделан вывод, что в сильнокислых р-рах образуется комплекс $FeC_2O_4^+$, а при pH $\geqslant$ 1,9 он переходит в $Fe(C_2O_4)_2^-$. Изучена оптич. плотность р-ров роданида Fe (3+) в среде 0,05 н. HNO_3 при переменной конц-ии **I**. Расчет сдвига равновесия показал, что в данных условиях образуется комплекс $FeC_2O_4^+$. Изучена система: перхлорат Fe (3+) — **I** по светопоглощению в УФ-области.

Изомолярная серия при 280 $m\mu$ подтвердила состав $FeC_2O_4^+$ в среде 0,1 н. $HClO_4$ и состав $Fe(C_2O_4)_2^-$ в среде 0,002 н. $HClO_4$. А. Б.

74661. О характере растворимого комплекса, образующегося при взаимодействии никеля, диметилглиоксима и окислителя. Бабко А. К., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 3, 485—488

Обсуждается дискуссионный вопрос о р-ции образования растворимого в воде окрашенного комплекса, образующегося при взаимодействии никеля (**I**), диметилглиоксима (**II**) и окислителя (**III**) в щел. среде. Предположение об окислении только **I**, а не **II**, приводит, на основании литературных данных о кол-ве затрачиваемого **III**, к выводу о 4- или 5-валентном **I**, что автор считает маловероятным. Приведены эксперим. данные, указывающие на более легкую окисляемость **II**, по сравнению с **I**. Описаны опыты, при которых медленное действие **III** на **II** приводит к образованию продукта, не дающего осадка с **I** (в слабокислой среде), но образующего растворимый окрашенный комплекс с **I** в щел. среде. Автор считает, что комплекс содержит центральный атом 2- или 3-валентного **I** и аддендпромежуточный продукт окисления **II**. А. Б.

74662. О координационно ненасыщенном формазильном комплексе акридинового ряда. Сейхан (Über einen koordinativ ungesättigten Formazylkomplex der Acridinreihe. Seyhan Muvaffak), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 234—235 (нем.)

N-фенил-N'-(2-карбоксифенил)-С·[-акридил-(9)]-формазан (**I**), т. пл. 263—264°, получен конденсацией диазотированной антраниловой к-ты и фенилгидразона акридинового (9)-альдегида в присутствии NaOH и CH_3OH при 0°. Для получения Ni-комплекса р-р **I** в спирте смешивают с конц. р-ром равного весового кол-ва сульфата или ацетата Ni и кипятят несколько минут; при испарении фильтрата выделяются черно-зеленые кристаллы, не плавящиеся при 320°. Комплексу приписано строение *A*, где R — радикал 9-акридила. И. Р.

```
N — N (C6H5) — Ni — O — CO
‖               ⋮        |          A
CR ————— N = N ————— C6H4 - o
```

74663. Образование аммиакатов металлов в растворе. X. Образование комплексов этаноламинов с ионами серебра и ртути (2+). Бьеррум, Рефн (Metal amine formation in solution. X. Complex formation of ethanolamines with silwer and mercuric ions. Bjerrum Jannik, Refn Susanne), Suomen kem., 1956, **29**, № 2, B68 — B74 (англ.)

Потенциометрически определенные логарифмы констанды равновесия $\lg K_H = \lg\{[AH]/[A]\cdot[H^+]\}$, где A — амин, при 25° и для $NH_2C_2H_4OH$ (**I**), $(HOC_2H_4)_2NH$ (**II**) и $(HOC_2H_4)_3N$ (**III**) соответственно равны 9,60; 9,00 и 7,90. Вычисленные из результатов потенциометрич. титрования с помощью стеклянного электрода величины логарифмов ступенчатых констант устойчивости $\lg K_1 = \lg\{[MA]/[M][A]\}$, $\lg K_2 = \lg\{[MA_2]/[MA][A]\}$ и отношения K_1/K_2 при 25° равны для $M = Ag^+$ и A=**I** 3,11; 3,57 и 0,35; A=**II** 2,69; 2,79 и 0,79; A=**III** 2,30; 1,34 и 9,12. Для $M = Hg^{2+}$ соответствующие величины имеют значения: A = **I** 8,51, 8,81 и 0,50; A = **II** 7,84; 7,82 и 1,05; A = **III** 6,90; 6,18 и 5,25. Сопоставление этих данных и данных по устойчивости соответствующих комплексов NH_3 указывает на сходство поведения NH_3 и **I**; влияние пространственных затруднений возрастает от **I** к **III** и более сильно проявляется при присоединении второй молекулы A. Часть IX, РЖХим, 1956, 57786. И. Р.

74664. Влияние ионной силы на устойчивость внутрикомплексных соединений меди с пирокатехиндисульфоновой кислотой. Нясянен (Effect of ionic strenght on the stability of the copper chelates of pyrocatecholdisulphonis acid. Näsänen Reino), Suomen kem., 1956, **29**, № 3, 91—93 (англ.)

По кривым потенциометрич. титрования установлено, что Cu^{2+} образует с пирокатехиндисульфоновой к-той (H_4A) комплексные ионы CuA^{2-} и CuA_2^{6-}. При ионной силе 0,1 и 25° определены константы устойчивости иона CuA^{2-} ($\lg K = 14{,}31$) и CuA_2^{6-} ($\lg K = 25{,}7$). Константа устойчивости CuA_2^{6-} сильно зависит от ионной силы р-ра. В. Ш.

74665. Об аммоноосновных соединениях. I. Амидохромдибензилат и его амфотерное поведение. Шмиц-Дюмон, Шульте (Uber ammonobasische Verbindungen. I. Amidochrombenzylat und sein amphoteres Verhalten. Schmitz-Dumont O., Schulte Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1—6, 253—267 (нем.)

Аммонолиз жидким NH_3 (**I**) растворимых в нем солей $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ и сильных к-т не протекает, так как равновесие $[Cr(NH_3)_6]^{3+} + NH_3 \rightleftarrows [Cr(NH_3)_5NH_2]^{2+} + NH_4^+$, а также равновесия следующих стадий аммонолиза смещены влево. Введение протофильных ионов NH_2^- или OR^-, где R — $C_6H_5CH_2$, усиливает аммонолиз. При действии 3 *экв* KNH_2 в присутствии избытка ROH на р-р $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ (**II**) в **I** выпадает желтый $[Cr(NH_3)_6](OR)_3$ (**III**). Чистый **III** не подвергается аммонолизу при т-рах $\leqslant 0°$ (в отличие от осажденного без избытка ROH, загрязненного продуктами аммонолиза **III**), но медленно превращается в $[Cr(NH_3)_5OR](OR)_2$ (**IV**); для получения чистого **III** он должен быть быстро отфильтрован и промыт **I** при т-рах от —10 до —20°. При 45° в токе N_2 **III** отщепляет NH_3, переходя в продукт состава $Cr(NH_2)_{0,44}(NH)_{0,28}(OR)_2$. При постепенном введении 3 *экв* KNH_2 в р-р **II** + 3ROH в **I** сначала выпадает **III**, превращающийся через ряд промежуточных стадий отщепления NH_3 и ROH (образование **IV**, $[Cr(NH_3)_5NH_2](OR)_2$, $[Cr(NH_3)_4NH_2(OR)]OR$ и $[Cr(NH_3)_3NH_2(OR)_2]$) в красный продукт; после многократной промывки последнего **I** и длительного пропускания N_2 образуется серовато-фиолетовый амидохромдибензилат $\{H_2NCr(OR)_2\}_n$ (**V**). Соединение **V** рентгеноаморфно и высокополимерно, медленно гидролизуется холодной водой, быстро — при 60° с образованием $Cr(OH)_3$, NH_3 и ROH и обладает амфотерными свойствами в **I**. С NH_4J **V** реагирует как основание: $V + 3nNH_4J + 2nNH_3 \rightarrow n[Cr(NH_3)_6]J_3 + 2nROH$; темно-красный цвет р-ра указывает на наличие побочных р-ций. С KNH_2 **V** реагирует как к-та. Свежеприготовленный **V**, содержащий еще NH_3 и имеющий состав $[H_2NCr(OR)_2\cdot NH_3]_n$ (**VI**), при действии 1 моля KNH_2 переходит, не растворяясь, в фиолетовый высокополимерный $[HNCr(NH_2)_3(OR)_2K]_n$. При действии 5 молей KNH_2 **VI** растворяется почти полностью; выпариванием досуха и промыванием фиолетового осадка, вероятно $[Cr(NH_2)_4K]_n$ (Schmitz-Dumont O. и др., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1941, **248**, 184), аммиаком и сушкой в токе N_2 получен коричневый рентгеноаморфный высокополимерный $[Cr(NH)_2K]_n$. Дифенилкетон в отсутствие воздуха и влаги растворяет **V**; эфир высаливает из р-ра дифенилацетиламидохромдибензилат $[(OR)_2CrNH.CO.CH(C_6H_5)_2]_n$; с фенилизоцианатом **V** образует **VII**. И. Р.

```
Cr(OR) — NH — CO        VII
|              |
N(C6H5) — CO — NC6H5
```

74666. Перекисные комплексные соединения как промежуточные стадии реакции перемещения электрона. Ежовская-Тжебятовская Б., Пшиварская Г., Бюлл. Польской АН, Отд. III, 1955, **3**, № 8, 425—428; Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3, **3**, № 8, 429—432 (англ.)

Фотометрически с применением метода непрерывных изменений изучалось образующееся при действии H_2O_2 на $K_4[Re_2OCl_{10}]$ (**I**) темно-красное соединение, постепенно

переходящее в бесцветный $KReO_4$ (РЖХим, 1955, 16153). Максимум оптич. плотности в системе **I** — H_2O_2 отвечает отношению компонентов, равному 1 : 3, что, по мнению авторов, указывает на образование комплекса $H_4[Cl_5ReOOReCl_5]\cdot 2H_2O_2$ (**II**). Две молекулы H_2O_2 могут быть связаны с атомами O пероксомостика водородными связями. Константа устойчивости **II** равна $1{,}02\cdot 10^{14}$. Из красных р-ров выделены кристаллич. соли $Q_4[Re_2O_2Cl_{10}]$ (**III**), где Q — хинолин и $Cs_3H[Re_2O_2Cl_{10}]$, которые в твердом состоянии и в кислом р-ре медленно разлагаются, образуя $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ (**IV**). Уменьшение кислотности р-ров (pH$>$ $>2{,}2$) вызывает изменение окраски р-ра на желтую. Предположено наличие в р-ре равновесия между желтым **IV** и красным **II**, описывающееся ур-нием **IV** $+ 4H^+ \rightleftarrows$ **II**. Магнитные свойства **I** и **III** различны: **I** диамагнитен, **III** парамагнитен с $\mu_{(эфф.)} = 3{,}5\,\mu_B$. В. Б.

74667. Устойчивость внутрикомплексных соединений металлов с замещенными антраниловыми кислотами. Гаррис, Суит (The stability of metal chelates of substituted anthranilic acids. Harris William F., Sweet Thomas R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 509—510 (англ.)

Титрованием видоизмененным методом Бьеррума (Calvin M., Wilson K. W., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 2003) в 50%-ном диоксане определены константы образования K_1, K_2 и $K_{ср}$ комплексов Cd и Cu с замещенными антраниловыми к-тами. Для Cd и Cu значения $K_1\cdot 10^{-4}$; $K_2\cdot 10^{-2}$ и $K_{ср}$ 10^{-3} с к-тами: 3-метилантраниловой (0,32; 4,9; 1,2) и (7,9; 44; 18); N-метилантраниловой (0,30; 6,0; 1,1) и (3,7; 24; 11); антраниловой (0,16; 1,4; 0,48) и (14; 110; 40); 5-сульфоантраниловой (0,26; 0,44; 0,33) и (8,7; 13, 11); N-фенилантраниловой (0,21; 5,8; 0,98) и (0,63; 6,3; 2,0); 3,5-динодантраниловой (0,05; 1,4; 0,21) и (0,45; 5,6; 1,6). В. Ш.

74668. Действие сернистого газа на амальгаму натрия. Остертаг, Шассен (Action du gaz sulfureux sur l'amalgame de sodium. Ostertag Hélène, m-lle, Chassain Yvette), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 13, 1732—1734 (франц.)

Совершенно сухой SO_2 не действует на амальгаму натрия (**I**), но быстро реагирует с ней в присутствии следов воды. Изучалось взаимодействие 0,2—2,2%-ной **I** с чистым или разб. азотом SO_2. Сначала образуется $Na_2S_2O_4$, затем содержание его в продукте р-ции уменьшается и появляются возрастающие кол-ва $Na_2S_2O_3$ и Na_2SO_3 наряду с небольшим кол-вом Na_2SO_4. Поскольку в большинстве случаев Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_3$ присутствуют в эквивалентных кол-вах, авторы относят образование этих солей за счет р-ции $3Na_2S_2O_4 + 2Na \rightarrow 2Na_2SO_3 + 2Na_2S_2O_3$. Если р-цию довести до полного исчерпания **I**, то образуется серое в-во, содержащее значительные кол-ва HgS, 20—30% $Na_2S_2O_4$ и элементарную S. На этой стадии р-ции выделяется H_2S. Н. П.

74669. Реакции растворенного фторида натрия с гидратированным трикальцийфосфатом и осажденным гидроксилапатитом. Монтель (Réactions qu fluorure de sodium disscus sur le phosphate tricalcique hydraté et l'hydroxyapatite précipitée. Montel Gérard), C. r. Acad. sci., 1956. **242**, № 9, 1182—1184 (франц)

При перемешивании взвеси 2 *г* $Ca_9(PO_4)_6\cdot 0{,}5\,H_2O$ (**I**) с р-рами NaF (**II**), содержащими 0,05—0,2 *г* **II** на 200 *мл* воды, образуется смешанный фторгидроксилапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(F_x, OH_{1-x})_2$, где $x = 0{,}3 - 0{,}6$; осадок захватывает $\backsim 0{,}2\%$ Na. Для препарата с $x = 0{,}5$ параметр решетки *a* 9,38 A. Наблюденное изменение pH р-ров при р-ции **I** с **II** (рост pH при высокой конц-ии **II** и падение — при малой) объяснено наличием равновесия $7\ \mathbf{I} + 8{,}5H_2O \rightleftarrows 6Ca_{10}(PO_4)_6$ (**III**) $+ 3CaH_4(PO_4)_2$ (**IV**) и р-циями **II** с **III** и с **IV**, приводящими соответственно к увеличению или уменьшению pH. И. Р.

74670. О реакции фторида бора с мочевиной. Бехер (Zur Reaktion des Borfluorids mit Harnstoff. Becher Hermann J.), Chem. Ber., 1956, **89**, № 7, 1691—1693 (нем.)

При пропускании смеси BF_3 с N_2 через мочевину образуется, при подогреве, продукт присоединения состава $OC(NH_2)_2\cdot BF_3$ (**I**). Р-цию доводят до конца при 80°. **I** — кристаллич. масса (т. пл. 82°), расплывающаяся на воздухе; с 36%-ным р-ром формалина образует белый осадок, в котором сохраняется связь N с BF_3. При нагревании выше 125° **I** разлагается. По-видимому, вначале разложение идет по ур-нию $OC(NH_2)_2BF_3 \rightarrow BF_3NH_3 + HNCO$. Затем $BF_3\cdot NH_3$ разлагается на нитрид бора и NH_4BF_4, изоциановая к-та полимеризуется в аморфное в-во. Конечные продукты разложения NH_4BF_4 и $(HNCO)_n$ идентифицированы по рентгенограмме и ИК-спектру. Р-ция разложения $OC(NH_2)_2BF_3$ и его ИК-спектр указывают, что BF_3 в **I** связан через атом N. И. С.

74671. Реакция борогидрида алюминия с триметилхлорсиланом. Гудспид, Сандерсон (The reaction of aluminium borohydride and trimethylchlorosilane. Goodsped Neil C., Sanderson R. T.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 266—268 (англ.).

При попытках получения водородных соединений, содержащих B и Si в одной молекуле, установлено, что $NaBH_4$ и KBH_4 инертны по отношению к $(CH_3)_3SiCl$ (**I**) при давлении ниже атмосферного и при т-рах до 130°. Однако $Al(BH_4)_3$ (**II**) легко реагирует в газовой фазе с **I** при 25°, в основном по ур-нию: $2\ \mathbf{II} + 6\ \mathbf{I} \rightarrow Al_2Cl_6 + 3B_2H_6 + 6(CH_3)_3SiH$ (**III**); образуются также $(CH_3)_2SiH_2$ и $(CH_3)_4Si$, кол-ва каждого из которых близки к 0,25 от кол-ва **III**. Даже при —80°, когда **I** и **II** малолетучи, наблюдается быстрое выделение B_2H_6. И. Р.

74672. Реакция между цианатом и гипохлоритом. Листер (The reaction between cyanate and hypochlorite. Lister M. W.), Canad. J Chem., 1956, **34**, № 4, 489—501 (англ.)

В дополнение к прежней работе (РЖХим, 1956, 15817) изучена кинетика р-ции между KOCN и NaOCl в сильнощел. среде. Р-ция протекает по ур-нию $2OCN^- + 3OCl^- + 2OH^- \rightarrow 2CO_3^{2-} + 3Cl^- + N_2 + H_2O$ (1), но при высоких конц-иях OCl^- имеет место и р-ция $OCN^- + 4OCl^- + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 4Cl^- + NO_3^- + H_2O$. Скорость р-ции (1) соответствует кинетич. ур-нию — $d[OCl^-]/dt = 3K[OCl^-][OCN^-]/[NaOH]$. Вычисленная с учетом поправки на саморазложение гипохлорита константа скорости $k\cdot 10^4$ при ионной силе μ 2,2 и 50, 55, 65 и 75° равна 1,00; 1,89; 5,45 и 16,8 мин.$^{-1}$. При 65° и увеличении μ от 1,7 до 3,5 $k\cdot 10^4$ растет от 4,22 до 6,20. Кажущаяся энергия активации равна 25+0,5 *ккал/моль*. Принято, что скорость процесса определяется бимолекулярной р-цией OCN^- с HOCl с образованием Cl^- и быстро окисляющегося далее HO_2CNHOH; вычисленная энергия активации этой р-ции равна 15,1 *ккал/моль*. Р-ция OCN^- с ClO_2^- протекает очень медленно даже при 98°. И. Р.

74673. Изучение реакций между монокарбидом вольфрама и двуокисью марганца или полуторaокисью железа. Жозьен (Étude sur les réactions entre le monocarbure de tungstène et le bioxyde de manganèse ou le sesquioxyde de fer. Josien F. A.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 480—486 (франц.).

Взаимодействие WC с MnO_2, судя по уменьшению веса смеси реагентов вследствие выделения CO, начинается около 1000°. При скорости нагревания смеси 300—400° в 1 час, в интервале 1000—1200° наблюдается быстрое уменьшение веса. При 1200—1400° процесс замедляется, и выше 1400° потери веса снова быстро увеличиваются. Те же характерные точки отмечены на кривой зависимости процента непрореагировавшего WC от т-ры, построенной по данным

хим. анализа. В интервале 1200—1400° заканчивается первая стадия р-ции 2 $WC + MnO_2 \rightarrow MnO + W_2C + CO$. При 1550° заканчивается вторая стадия процесса $MnO + 2WC \rightarrow Mn + W_2C + CO$. Выше этой т-ры содержание C в продуктах р-ции не изменяется, но потери веса продолжают возрастать, что автор связывает с улетучиванием Mn. Газовыделение выше 1500° прекращается. Увеличение доли W_2C в продукте р-ции выше 1500° автор объясняет возможным протеканием р-ции $3Mn + 2WC \rightarrow Mn_3C + W_2C$. Р-ция WC с Fe_2O_3 начинается при 650°, выше 950° идет с большой скоростью и заканчивается при 1050°. Р-ция идет по ур-нию $Fe_2O_3 + 6WC \rightarrow 2Fe + 3W_2C + 3CO$. При нагревании смеси выше 1000° рентгеноструктурным методом в продукте р-ции не обнаруживаются ни W_2C, ни Fe, но появляется W и новая фаза — W_3Fe_3C. Интенсивность линий последней с повышением т-ры возрастает, а W — уменьшается. Н. П.

74674. Реакция бромата с соляной кислотой. Левин, Авраами (The reaction between bromate and hydrochloric acid. Lewin M., Avrahami M.), Bull. Res. Council Israel, 1955, **A5**, № 1, 56—60 (англ.)

Реакция в р-ре между $KBrO_3$, HCl и KCl протекает по кинетич. ур-нию $-d(BrO_3^-)/dt = k(BrO_3^-)(H^+)^2(Cl^-)$. Введение KNO_3 несколько тормозит р-цию. Энергия активации р-ции равна 19 *ккал*. По мнению авторов, р-ция слагается из следующих стадий: $BrO_3^- + H^+ \rightleftarrows HBrO_3$; $HBrO_3 + H^+ \rightleftarrows H_2BrO_3^+$; $H_2BrO_3^+ + Cl^- = HBrO_2 + HClO$ (определяющая скорость процесса); $HBrO_2 + H^+ + Cl^- = HBrO + HClO$; $2HClO + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$ и $HBrO + H^+ + Cl^- \rightleftarrows BrCl + H_2O$. Суммарное ур-ние р-ции: $BrO_3^- + 6H^+ + 5Cl^- = 2Cl_2 + BrCl + 3H_2O$. И. Р.

74675 К. Неорганическая химия. I. II. Ред. **Иидзима** (無機化學. 第 2 卷. 飯島俊一郎編. 岩崎書店, 295頁, 12頁, 100圓, Ивасаки-сётен, 1954, 307 стр., 1000 иен) (япон.)

74676 К. Неорганическая химия. Учебник для техникумов. Берал, Запан (Chimie anorganică. Manual pentru scoli de chimie. Beral Edith, Zapan Mihai. Bucuresti, Ed. tehn., 1955, 569 p. il. 29, 75 lei) (рум.)

74677 Д. Определение констант нестойкости комплексных соединений методом смещения равновесия вторичной диссоциации индивидуального комплекса. Виноградова Л. И., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

См. также: Элементы 74314. Строение и св-ва молекул и кристаллов 74178, 74179, 74181—74183, 74185—74188, 74192, 74206. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 74389, 74401, 74403—74406, 74416. Комплексные соед. 74139, 74147, 74191, 74242, 74340, 74379, 74501, 74519, 74999, 75048, 75223. Обзор 73970. История 73965, 73966.

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

74678. Изучение полос Мерилл-Санфорда в спектрах десяти углеродных звезд. Имбле, Маннино (Observations des bandes de Merrill-Sanford dans les étoiles carbonées. Humblet J., Mannino G.), Ann. astrophys., 1955, **18**, № 5, 321—328 (франц.; рез. англ., русс.)

В результате двухлетних наблюдений установлено отсутствие связи между интенсивностями полос Свана и Мерилл-Санфорда. Сделан теоретич. подсчет C_2 и C_3 в названных звездах в зависимости от содержания H, C, N. Г. В.

74679. Модели горячих звезд. Босман-Крепен (Modèles d'étoiles chaudes. Rosman-Crespin D.), Ann. astrophys., 1954, **17**, № 4, 263—274 (франц.; рез. англ.)

См. РЖАстр., 1955, 4316.

74680. Условия излучения и происхождения группы 4050 A кометных ядер. Гупий, Герман (Conditions d'émission et origine du groupe 4050 A des noyaux cométaires. Goupil René, Herman Renée), Ann. astrophys., 1953, **16**, 444—465 (франц.)

Приводятся эксперим. и теоретич. обоснования происхождения линий группы 4050 A, наблюдаемых в спектрах кометных ядер. Полосы излучения в области 3900—4100 A приписываются наличию в атмосфере комет гипотетич. молекул C_3. В лабораторных условиях аналогичные линии наблюдались в электрич. разряде между угольными электродами в атмосфере ксенона (напряжение 3000 *в*). Предполагается, что во время разряда происходит образование радикалов CH и молекул $C_3 = C_2 + C$. Водород в разрядной трубке присутствует в качестве примеси. Теоретически энергетич. уровни C_3 вычисляются по методу Эйринга и Гиршфельдера, который приводит к значению длины волны излучения 4050 ± 5 A. А. М.

74681. О запрещенных линиях Ca^+ в спектре Солнца. Никитин А. А., Докл. АН СССР, 1954, **98**, № 1, 31—33

Исследованы запрещенные линии Ca^+ в спектрах испускания и поглощения: $\lambda\lambda$ 7291,46 и 7323,88 A, соответствующие переходам $3^2D_{5/2} - 4^2S_{1/2}$ и $3^2D_{3/2} - 4^2S_{1/2}$. Обе линии блендированы. Оценка эквивалентных ширин бленд позволяет установить только верхнюю границу содержания Ca^+ в атмосфере Солнца, $N < 10^{20}$. Накопление Ca^+ на метастабильном уровне может привести к появлению этих линий в эмиссионном спектре. Определен возможный порядок величины отношения их интенсивности к интенсивности ИК-триплета Ca^+ $\lambda\lambda$ 8542,089; 8662,140 и 8498,018A перехода $3^2D - 4^2P$. Отношение $I_{8498} : I_{7291}$, на основе оценки населенности уровней 3^2D и 4^2P по эквивалентным ширинам линий триплета, оказалось $\approx 3 \cdot 10^2$. Вследствие большой интенсивности линий ИК-триплета предполагается, что линии Ca^+ $\lambda\lambda$ 7291 и 7323A могут наблюдаться в спектре верхних слоев хромосферы. Указано, что эти линии могут служить индикатором интенсивности L_α-излучения, так как ионизационный потенциал уровня 3^2D почти равен потенциалу возбуждения L_α. Г. В.

74682. Сибирский метеорит, упавший в феврале 1947 года, Кринов Е. (The Siberian meteorite fall of February, 1947. Krinov E.), Sky and Telescope, 1956, **15**, № 7, 300—301 (англ.)

Метеор упал в районе Восточной Сибири к западу от Сихотэ-Алиня. На месте падения площадью 1,6 $км^2$ обнаружено 122 кратера диам. 0,5—30 *м* и 78 отверстий меньшего диаметра. Метеор падал в атмосферу со скоростью 14,5 *км/сек* и взорвался на куски различной величины. Общая масса его составляет $\sim$70 *т*. Хим. состав (в %): Fe 93,5, Ni 5,27, Co 0,47, P 0,2 и S 0,06. В. П.

74683. Изучение радиоактивности железных метеоритов с помощью фотографического метода. Дейч, Пиччотто, Хаутерманс (Radioactivity of iron meteorites by the photographic method. Deutch S., Picciotto E., Houtermans F. G.), Nature, 1956, **177**, № 4515, 885—886 (англ.)

Обсуждены предварительные результаты исследования

α-радиоактивности двух метеоритов Toluca (Hamburg) (I) и Carbo (II) с помощью метода ядерной фотоэмульсии. Для I и II U $< 0{,}6 \cdot 10^{-8}$ *г/г*, Th $< 2 \cdot 10^{-8}$ *г/г*. Нижний предел конц-ии U и Th, полученный из миним. содержания радиогенного He и предполагаемого возраста $4{,}5 \cdot 10^9$ лет, для I U $> 1{,}5 \cdot 10^{-11}$ *г/г*; Th $> 2 \cdot 10^{-10}$ *г/г*. Р. Х.

74684. **Геохимия — наука нашего столетия. Борисов** (Геохимията — наука на нашето столетие. Борисов Иван), Природа и знание (София), 1955, 8, № 10, 15—17 (болг.)

Популярная статья. М. Я.

74685. **Заключительное сообщение о высотном и географическом распределении изотопов кислорода. Дол, Радд, Заукелис, Браун, Лейн** (Final report height and geographical distribution of the oxygen isotopes. Dole Malcolm, Rudd D. P., Zaukelies D. A., Brown J. B., Lane G. A.), Northwest. Univ. Dept. Chem., Washington, 1954, 108 p. (англ.)

Проведено измерение относительной распространенности изотопов кислорода с помощью модифицированных масс-спектрального и денсиметрич. методов анализа воды. Относительная распространенность изотопов азота измерена масс-спектральным методом. Чувствительность денсиметрич. метода равна $\pm 0{,}2 \cdot 10^{-4}$% (по плотности воды), масс-спектрального $\pm 0{,}025$% (в процентах O^{18}). Сконструирована новая аппаратура для отбора воздуха на больших высотах. Исследовано около 200 образцов воздуха у земной поверхности США, Южной и Центральной Америки, Финляндии, Голландии, Японии, Австралии и Арктики, а также воздуха, растворенного в воде Тихого океана и собранного на различных высотах с помощью ракет. Воздух у поверхности не обнаруживает колебаний в процентном содержании O^{18}. Распространенность изотопов кислорода и азота, с учетом экспериментально полученных данных фракционировки на внутренних стенках баллонов для отбора проб, на высотах до 24,99 *км* не отклоняется от нормальной. Воздух, растворенный в воде Тихого океана, обогащается O^{18} с уменьшением процентного содержания кислорода в образце. Коэфф. разделения составляет 0,991.

Изотопный состав азота остается нормальным с глубиной. Образцы воздуха, взятые непосредственно над слоем водорослей, благодаря фотосинтезу, содержат меньшее кол-во O^{18} в кислороде, чем в воздухе. Р. Х.

74686. **Земной гелий. Мейн** (Terrestrial helium. Mayne K. I.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, № 4, 174—182 Perganon Press, London — New Jork (англ.)

На основании литературных данных изучены: кол-во инертных газов в атмосфере, эрозия и обезгаживание земной коры, образование He в земной коре и в атмосфере. Скорость высвобождения He^4 из коры и образование He^3 в атмосфере указывают на присутствие дополнительного источника — космической пыли, которая осаждается на земной поверхности в кол-ве 5000 *т* в день. Р. Х.

74687. **Исследование химического разложения силикатов. Кармен-Санчес-Кальво** (Las investigaciones sobre la descomposicion quimica de los silicatos. Carmen Sanchez-Calvo M. del)., An. edafol. y fisiol. veget., 1955, 14, № 4, 229—243 (исп.; рез. нем.)

74688. **Корреляция диоктаэдрических калиевых слюд на основании соотношения зарядов. Фостер** (Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations. Foster Margaret D.), Geol. Survey Bull., 1956, № 1036D, I—IV, 57—67 (англ.)

Рассмотрен изоморфизм в диоктаэдрич. калиевых слюдах и выведен общий ряд: $XR^{3+}R^{3+}(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ — — $XR^{3+}R^{2+}(Si_4)O_{10}(OH)_2$, где X — K с примесью Na и Ca, R^{3+} — Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, а R^{2+} — Fe^{2+} и Mg^{2+}. При замещении Al^{3+} на Si^{4+} в четвертной координации компенсация валентностей осуществляется за счет замещения Al^{3+} в шестерной координации на Fe^{2+} или Mg^{2+}, причем суммарный отрицательный заряд октаэдрич. и тетраэдрич. слоев структуры остается постоянным. По мере перехода от слюд с 3 ионами Si к слюдам с 4 ионами Si происходит уменьшение заряда тетраэдрич. слоев и эквивалентное увеличение заряда октаэдрич. слоев. Предложена корреляция и классификация диоктаэдрич. калиевых слюд на основании распределения заряда между тетраэдрич. и октаэдрич. слоями структуры. Крайними членами выведенного ряда являются мусковит и селадонит. У мусковита весь отрицательный заряд сосредоточен на тетраэдрич., у селадонита — на октаэдрич. слоях. Промежуточными членами ряда являются серицит, роскоэлит, фуксит, жильбертит, фенгит, марипозит, алургит и глауконит. Приведены таблицы и график, показывающие распределение зарядов в 17 различных слюдах. Предположено, что аналогичный метод может быть применен для классификации гидрослюд. В. А.

74689. **Идентификация зернистых минералов. Хоскинг** (Identifications of mineral grains. Hosking K. F. G.), Mining Mag., 1956, 94, № 2, 80—84 (англ.)

Приведен обзор простых и быстрых физ. методов, легко осуществимых в заводских условиях: 1) оптич. исследование образцов в воздухе или погруженных в жидкость в обычном или УФ-свете; 2) суспендирование, основанное на различных уд.весах; 3) фракционирование с помощью электромагнитов различной силы; 4) разделение по электрохим. магнитному методу Винцета (Vincent H. C. G, Nature, 1951, 167, 1074); 5) измерение радиоактивности. Р. Х.

74690. **Применение электронного микроскопа в минералогических исследованиях. Дворник, Росс** (Application of the electron microscope to mineralogic studies. Dwornik Edward, Ross Malcolm), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 3—4, 261—274 (англ.)

Электронномикроскопическим методом исследованы нанесенные на коллодиевую пленку и подтененные Cr препараты следующих минералов: ванадата железа, шрекингерита, метахеветтита, хеветтита, урановой черни, гематита, фосфорита, аттапульгита, лигнита, тюямунита, штаффелита, карнотита, ярозита и синтетич. минералов: ураноцирцита, отунита, парсонсита, бассетита, карнотита, гидроксилапатита, а также шламов хвостов фосфоритов. Приведены микрофотографии названных минералов. С. Я.

74691. **Флуорометрическое и колориметрическое микроопределение урана в породах и минералах. Адамс, Мейк** (Fluorometric and colorimetric microdetermination of uranium in rocks and minerals. Adams J. A. S., Maeck William J.), Analyt. Chem., 1954, 26, № 10, 1635—1639 (англ.)

Уран входит в состав пород и минералов в виде отдельных соединений или может быть связан внутри кристаллич. решеток. В первом случае 1 *г* образца, содержащего U, разлагают конц. азотной к-той (1 : 1), во втором случае—смесью фтористоводородной и азотной к-т. Отделение U от примесей других ионов производится путем экстракции его 10 *мл* этилацетата из 10 *мл* р-ра нитрата алюминия или хроматографич. методом на активированной целлюлозной колонке. Целлюлозу готовят из ватмановской или фильтровальной бумаги. Она обрабатывается смесью HNO_3 и диэтилового эфира. Эта же смесь применяется для извлечения U из адсорбента. При содержании U менее, чем 0,00001%, рекомендуется пользоваться флуорометрич. методом. Я. К.

74692. **Определение содержания магнетита в минералах, основанное на измерении интенсивности намагничивания (аппарат Форрера). Анжели** (Dosage de la magnétite dans les minerais basé sur la mesure de l'intensite d'aimantation (appareil Forrer). Angeli Monique), Docum. métallurg., 1955, № 23, 59—70 (франц.)

Описан прибор и метод его эталонизирования; дана номограмма расчета показаний; указано, что метод пригоден только для определений магнетита. М. Я.

74693. Граниты — источники урана и тория. Вольбурт (Graniittikivilajit uraanin ja toriumin lähteenä. Volborth A.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 6, 175—180 (фин.; рез. англ.)

Приводятся средние цифры содержания Ra (10^{-12} *г/г*) и Th (10^{-5} *г/г*) в гранитах различных регионов (соответственно): Финляндия 4,66±0,12; 2,80±0,24; Северная Америка, Гренландия, Япония и др. 1,59±12; 0,81±0,08; Альпы 4,43±±0,68; 3,30±0,50; Южная Африка 2,36±0,16. Предполагается, что страны, обладающие запасами гранита, могут получать из него атомное сырье. Р. Х.

74694. О генезисе древних гранитоидов Украинского кристаллического щита. Усенко И. С., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 895—898

Отмечается, что названные гранитоиды, будучи в различной степени гибридизированными, имеют тесную генетич. связь с метаморфизованными осадочно-эффузивными породами, находящимися в их кровле. В числе доказательств приводятся данные произведенных хим. анализов пород. Так, состав бердичевского гранита (среднее из 8 анализов): SiO_2 66,61, TiO_2 0,43, Al_2O_3 15,26, Fe_2O_3 0,83, FeO 4,42, Mn 0,06, MgO 2,00, CaO 2,28, Na_2O 3,20, K_2O 3,80, близко совпадает со средним составом осадочно-эффузивных пород, компоненты которых соответственно колеблются в пределах: 65,12—69,96; 0,48—0,60; 14,15—16,70; 1,29—1,48; 3,77—4,47; 0,04—0,07; 1,88—2,21; 2,32—2,89; 3,03—3,60; 1,94—2,41. Установлена генетич. связь кировоградских и житомирских гранитов с бердичевскими, что также подтверждается петрохимич. анализом; при этом в бердичевских гранитах отмечается более высокое содержание K и меньшее кол-во Ca. М. К.

74695. К вопросу о возрастном расчленении интрузий южного склона Гиссарского хребта. Баратов Р. Б., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 1, 128—131

На основании новых данных предложена следующая схема последовательности образования интрузивных пород (с указанием разновидностей и жильных дериватов) названного района: I. Среднекарбоновый комплекс — 1) гранодиоритпорфиры и кварцевые порфириты, 2) гранодиориты и кварцевые диориты, 3) порфировидные граниты, 4) аплитовидные граниты; II. Условно-пермский комплекс — 1) красные граниты, 2) лампрофиры и жильные диабазы. Приведены хим. анализы турмалинового аплитовидного гранита и аплитовидного гранита. Г. В.

74696. Биогеохимические методы при исследовании содержания никеля в Нижнесилезских серпентинитах. Валенчак (Metody biogeochemiczne w badaniu zawartości niklu w serpentynitach dolnośląskich. Walenczak Zygmunt), Arch. mineral., 1954, **18**, № 2, 303—317 (польск.; рез. русс., англ.)

Определено колориметрически содержание Ni, Fe и весовым методом Mg в золе листьев деревьев, главным образом берез, растущих в районах развития серпентинитов Нижней Силезии на разных типах почв. В местах, где находятся Fe = Ni-руды, наблюдается повышенное содержание в золе Ni и Fe. В случае Ni конц-ия выражается отношением 1 : 50, в случае Fe 1 : 10, по отношению к нормальному содержанию этих элементов в растении. Содержание Mg не характерно, SiO_2 находится в повышенном кол-ве. Вероятно, Ni более подвижен, чем Fe. С помощью спектрального анализа определен Cr и установлено, что сосна лучше всего усваивает этот элемент. Спектральные анализы показали также резкое уменьшение содержания Ba, Sr и Zn в золе берез, растущих непосредственно на серпентинитовых почвах. Содержание Cu и Pb обычное; Ag заметно концентрируется. A. Krzemińska.

74697. Некоторые данные о происхождении концентраций хромита и рудных месторождений хрома в свете новых наблюдений в Анатолии. Вейкерслот (Einiges über die Entstehung von Chromitkonzentrationen und Chromerzlagerstätten an Hand von neuen Beobachtungen in Anatolien. Wijkerslooth P.), Neues Jahrb. Mineralogie Monatsch., 1954, № 9, 190—200 (нем.)

Рассмотрено влияние тектоники на кристаллизацию Cr-содержащих магм. Отмечено, что кристаллизация в сильно вязкой магме приводит к образованию мелкозернистого хромита (величина зерен 1—2 *мм*); в относительно менее вязкой магме образуется грубозернистый хромит (величина зерен >2 *мм*). Я. К.

74698. Основные направления в изучении пегматитов по данным мировой литературы, обзор работ по пегматитам Бельгийского Конго и Руанда-Урунди; предложение классификации для пегматитов Бельгийского Конго и Руанда-Урунди. Варламов (Tendances actuelles dans l'étude des pegmatites á travers le Monde; revue des travaux sur les pegmatites du Congo Belge et du Ruanda-Urundi; proposition d'une classification des pegmatites du Congo Belge et du Ruanda-Urundi. Varlamoff N.), Bull. Soc. géol. Belgique, 1953—1954, **77**, № 7, 8, 9, 245—267 (франц.)

Пегматиты Бельгийского Конго и Руанда-Урунди разделяются по преобладанию: 1) биотита, 2) двух слюд, 3) мусковита и 4) кварцевых прожилков с мусковитом. Отмечена связь между расположением пегматитов по отношению к магматич. очагу и типом пегматита по вышеизложенной классификации; чем ближе к очагу, тем меньше номер типа пегматита. М. Я.

74699. Лазулит и скорцалит из пегматитов Бельгийского Конго и Руанды. Торо, Бастьен (Lazulite et scorzalite de pegmatites du Congo Belge et du Ruanda. Thoreau J., Bastien G.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1954, **40**, № 6, 600—607 (франц.)

В верхней части бассейна р. Лувуя, на границе провинции Стэнливиль (Бельгийское Конго,) и Руанды, изучены пегматиты с касситеритом, колумбитом, танталитом и амблигонитом. Совместно с последним встречены минералы группы лазулит — скорцалит, образовавшиеся путем замещения в кристаллич. решетке амблигонита Li магнием или железом. Хим. состав (в %): лазулит (месторождение Мвака) — SiO_2 0,42, Al_2O_3 34,14, P_2O_5 45,48, FeO 2,93, CaO 0,57, MgO 11,59, H_2O 5,45, сумма 100, 58; скорцалит (месторождение Самуда) — SiO_2 3,92, Al_2O_3 28,78, P_2O_5 40,20, FeO 19,73, CaO 0,21, MgO 2,13, H_2O 4,90, сумма 99,87. Приведены результаты кристаллооптич. изучения, термограммы и рентгенограммы названных минералов. Полученные данные связаны с хим. процессом. Г. В.

74700. К вопросу о значении коллоидных растворов при рудоотложении. Левицкий О. Д. В сб.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, 309—331

74701. О характерных особенностях рудных месторождений колчеданного типа. Иванов С. Н., Тр. Горно-геол. ин-та. Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 86—91

Отмечаются следующие особенности в составе руд. Как правило, преобладают сульфиды (80—95%). На долю пирита приходится не менее 80% от всей массы сульфидов. В рудах, богатых Cu, и особенно Zn и Ba, содержание пирита резко снижается. Кроме пирита, в рудах развиты следующие минералы: сфалерит, халькопирит, кварц, барит, пирротин, мельниковит, марказит, галенит, магнетит, борнит, халькозин, силерит, серицит, хлорит, арсенопирит, теннатит, кальцит, гипс, рутил. В рудах фиксируются As, Ag, Au, Se, Fe, Cd и некоторые другие элементы. М. К.

74702. Термическое изучение замещающих текстур рудных минералов Реакция между $CuFeS_2$ (твердый) и Bi (жидкость). Такэути, Намбу (鑛石の交代組織に關する熱的研究. 黄銅鑛(固相)と蒼鉛(液相)との反應. 竹内常彦, 南部松夫), 岩石礦物礦床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. and Econ. Geologists, 1954, **38**, № 4, 121—126 (япон.; рез. англ.)

Исследован с помощью отражающего микроскопа про-

дукт, получающийся при нагревании халькопирита (~6 *мм*) с металлич. Bi в стеклянной трубке при 271—700° в течение 1—5 час. с последующим охлаждением в ледяной воде или медленным охлаждением в электропечи. Обнаружены: висмутит Bi_2S_3, продукты разложения халькопирита Cu_2S, Cu_5FeS_4 (или Cu_2S тв. р-р), FeS, $CuFe_2S$, Cu и текстуры замещения халькопирита. В. Г.

74703. Некоторые гидротермические синтезы доломита и протодоломита. Граф, Голдсмит (Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. Graf Donlad L., Goldsmith Julian R.), J. Geol., 1956, **64**, № 2, 173—186 (англ.)

Изучался процесс образования доломита из некоторых метастабильных карбонатных материалов: смесей арагонита и основных карбонатов Mg (3 образца) с отношением Ca : Mg = 86 : 14, 54 : 46, 28 : 72; 27 опытов); Ca — Mg-карбонатных гелей (2 образца с Ca : Mg = 48 : 52, 22 : 78; 200 опытов); 7 образцов природного доломитизированного кальцита с содержанием 7—21 мол.% $MgCO_3$ (40 опытов). Образцы в присутствии H_2O и $H_2O + CO_2$ нагревались от 25 до 450°. Доломит, образующийся при более высокой т-ре, представляет собой устойчивое в-во состава Ca — Mg = = 1 : 1. Протодоломит является переходной ступенью к образованию стабильной конфигурации и образуется при более низкой т-ре. Авторы полагают, что для формирования правильной структуры доломита необходима подвижность ионов Ca и Mg, которая достигается при высокой т-ре. А при условиях земной поверхности скорость диффузии падает настолько, что возникает необходимость в водн. среде. Р. Х.

74704. «Хеветтит» и «метахеветтит». Барнс («Hewettite» and «metahewettite». Barnes W. H.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 78, 689—691 (англ.)

Исследовались 8 образцов этих минералов с помощью рентгеноструктурного метода. Автор считает, что существуют три типа подобных в-в: 1) хеветтит $CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot nH_2O$, где *n* равно 3,6 (вероятно) и 9, 2) натриевый аналог $Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 3H_2O$ без названия, не чувствительный к воде, и 3) не чувствительная к гидратации и дегидратации соль смешанного состава. Р. Х.

74705. Рецбанит из Добшина в Восточной Словакии. Падера, Боушка, Пеликан (Rezbanyit aus Dobšiná in der Ostslowakei, ČSR. Paděra K., Bouška Vl., Pelikán J.), Chem. Erde, 1955, **17**, № 4, 329—340 (нем.)

В Добшинской рудной области найден минерал, в результате хим. спектрального и рентгенографич. анализов отождествленный с рецбанитом. Хим. состав (в %): Bi 54, Pb 21,5, Cu 6,6 и S 17,9. Качеств. спектральным анализом установлены существенные кол-ва Bi, Cu, Pb, от заметных до малых кол-в Fe, Si, As, от малых до микроколичеств Co, Sb, Ca, Mg, Al, Ag, Hg, Ti, Mn. Рентгенографич. анализ отметил несколько иную интенсивность отдельных интерференционных линий, по сравнению с минералом из Рецбании. Порядок выделения минералов в кварцевых и анкеритовых жилах: 1) анкерит; 2) арсенопирит, пирит, кварцит, халькопирит, рецбанит, тетраэдрит. А. Г.

74706. Гольдичит — новый водный сульфат железа и калия из Сан-Рафаэль. Юта (США). Розенцвейг, Гросс (Goldichite, a new hydrous potassium ferric sulfate from the San Rafael Swell. Utah. Rosenzweig A., Gross Eugene B.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5-6, 469—480 (англ.)

Гольдичит открыт при обработке коллекции рудных минералов, собранных в 1953 г. в шахте № 7 округа Каунти (штат Юта) в триасовых отложениях. Образует радиальные скопления кристаллов бледно-зеленого цвета и мелкокристаллич. инкрустации. Ассоциирующие минералы: алуноген, кокимбит, галотрихит, рёмерит, бутлерит, гидрoферрит, мелантерит. Время выделения: совместно с первыми тремя и раньше остальных. Кристаллы в виде моноклинных призм по {001}. Преобладающие формы: {100}, {110} и {011}. Пространственная группа: $P2_1/c$. Размеры ячейки: a_0 10,45, b_0 10,55, c_0 9,15; $\beta = 101°49'$, $n = 4$; оптич. двуосный положительный, $2V = 82°$ (вычис.), $\alpha = 1{,}582$, $\beta = 1{,}602$, $\gamma = 2{,}629$, $X = b$, $Z \wedge c = 11°$. Спайность по {100}. Уд. в.: 2,43 (измер.) и 2,419 (вычисл.). Твердость ~ 2,5. Хим. ф-ла: $KFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Результаты хим. анализа (в %): K_2O 12,87, Na_2O 0,09, Rb_2O 0,03, Fe_2O_3 22,24, TiO_2 0,02, Al_2O_3 0,32, SO_3 43,65, H_2O 20,35, нераств. остаток 0,23, сумма 99,72; MnO, MgO, CaO, SrO, BaO и Cs_2O — каждого $< 0{,}01\%$. Rb_2O, Co_2O и Na_2O определены спектрофотометрически. Минерал назван в честь Самюэля С. Гольдича, профессора геологии ун-та в Миннесоте. Г. В.

74707. Аксинит Дарваза. Юсупова С., Докл. АН Тадж. ССР, 1956, № 15, 3—6.

В районе р. Оби-Хингоу среди пермских зеленокаменных пород прослеживаются низкотемпературные жилы с кварцем, эпидотом, хлоритом и аксинитом. Содержание последнего составляет 10—15 об. %. Произведено хим., спектроскопич., рентгенографич. и кристаллооптич. изучение аксинита. Хим. состав (в %): SiO_2 42,79, Al_2O_3 17,05, Fe_2O_3 3,80, FeO 3,25, CaO 16,96, MgO 2,03, Na_2O 0,14, K_2O 0,25, H_2O 1,74, B_2O_3 6,14, MnO 6,25, сумма 100,40. Спектральный анализ дополнительно открыл: Cu и S_2 — средние линии, Au, V, Zn и As — слабые линии. Кристаллохим. ф-ла $(Ca_{1,8}Mg_{0,3}(Mn_{0,5}Fe^{2+}_{0,3}Fe^{3+}_{0,2})Fe^{3+}_{0,1}Al_{1,9}B_{0,9} \cdot H_{1,1}[SiO_4]$ (манганаксинит). Произведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Г. В.

74708. О сульфостаннатах свинца в Боливии. Берндт (Über die Bleisulfostannate Boliviens. Berndt F.), Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1954, № 9, 200—204 (нем.)

74709. Химия процессов минералообразования в осадочных породах. Щербина В. В., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 27—38

Направление и число хим. р-ций при осадочном минералообразовании зависит от условий протекания хим. процессов. В работе приведена геохим. обстановка образования осадков и процессов дальнейшего диагенезиса. Описана схема последовательности выпадения осадков и распределения в них редких элементов (Au, Zr, Hf, W, Nb); наиболее богатыми оказываются глинистые осадки и наименее — соли K и Na. Подробно рассмотрены 3 руды: боксит, лимонит и пиролюзит-вад с характерными для них микроэлементами (Ti, Ga, — в боксите; As, In, Mo — в лимоните; Co, Ba, W — в пиролюзите). Рассмотрен перечень типичных геохим. процессов: гидролиз и значение pH, окислительно-восстановительные р-ции для некоторых элементов (S, Co, Fe, V, Mo), образование труднорастворимых солей; разложение растворимых (комплексных) солей, коагуляция золей и раскристаллизация гелей, образование минералов сорбцией, биогенные процессы. В. П.

74710. Устойчивость карбонатных пород по отношению к агрессивному воздействию вод. Пальвелев В. Т. В сб.: Кора выветривания. Вып. 2. М., АН СССР, 1956, 349—354

Устойчивость пород является важным фактором при решении многих задач строительства и геологии. Она определяется кол-вом выносимого в-ва за единицу времени и зависит от условий взаимодействия в-ва с водой. В работе изучено взаимодействие р-ров CO_2 с образцами известняков и доломитов. Описан прибор и методика постановки опытов по выщелачиванию Ca и Mg, а также их определения в полученном р-ре. Разобрано влияние т-ры на скорость растворения. Установлено, что доломиты в 2—3 раза устойчивее известняков. Зависимость устойчивости от хим. состава выражена 2 графиками. В. П.

74711. Ускоренный метод определения карбонатов кальция и магния в известняках, доломитах и мергелях. Пчелинцев Д. А. В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., Изд-во АН СССР, 1956, 417—420

Метод основан на известном принципе определения суммы карбонатов Ca и Mg по кол-ву к-ты, израсходованной на их растворение, и отличается только способом осаждения Mg щелочью в присутствии растворимого сульфата. Последний осаждает бóльшую часть Ca для уменьшения влияния его на определение Mg. Применяются титрованные р-ры строго определенных конц-ий, постоянные навеска и объемы р-ров, а также спец. таблицы для расчета анализов, необходимые при массовых анализах. После определения суммы карбонатов Ca и Mg последний определяется прямым путем, а Ca — по разности. Р. Х.

74712. Методика и техника микрохимического анализа продуктов выщелачивания силикатных пород. Пальвелев В. Т., Андреичева Л. А. В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., АН СССР, 1956, 409—416

Продукты, полученные при выщелачивании силикатных пород в кварцевой аппаратуре, упариваются в платиновой чашке и бóльшая часть кремнекислоты переводится в нерастворимое состояние действием конц. HCl с последующим высушиванием. Отфильтрованная SiO_2 промывается, прокаливается и взвешивается на микровесах, а в р-ре фотокалориметрически из отдельных проб определяются: остаточная кремнекислота (синее окрашивание при восстановлении кремнемолибденового комплекса $SnCl_2$), Fe (сульфосалициловая к-та), Al (алюминон или «стильбазол»), Ni (диметилглиоксим в присутствии Br) и Mg (титанозый желтый). Р. Х.

74713. Распространение йода и брома в отложениях верейского горизонта Саратовского Поволжья. Иткина Е. С., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 4, 562—563

По методу Л. С. Селиванова (Тр. Биогеохим. лаборатории АН СССР, 1946, **8**, 5) определено содержание Br и J в 17 образцах глин, песчаников и известняков из трех районов. Получены результаты (в %): J $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ — $1{,}82 \cdot 10^{-3}$, среднее $6{,}1 \cdot 10^{-4}$; Br $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ — $3{,}42 \cdot 10^{-3}$, среднее $1{,}04 \cdot 10^{-3}$; в том числе в глинах (11 образцов)— J $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ — $1{,}82 \cdot 10^{-3}$ и Br $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ — $1{,}72 \cdot 10^{-3}$; песчаниках (4 образца)— J $1{,}6 \cdot 10^{-4}$—$1{,}33 \cdot 10^{-3}$ и Br $2{,}5 \cdot 10^{-4}$—$3{,}42 \cdot 10^{-3}$; известняках (2 образца) — J $2{,}5$—$5{,}4 \cdot 10^{-4}$ и Br $4{,}1$—$7{,}8 \cdot 10^{-4}$. Кол-во органич. углерода в тех же образцах незначительное и колеблется между 0,02 и 0,85%. Предполагается зависимость содержания Br и J в породах от содержания органич. в-ва Г. В.

74714. Процессы минералообразования в первично-осадочных богатых железных рудах Кривого Рога. Гершойг Ю. Г., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 160—173

Криворожские руды имеют различный генезис. Кроме эпигенных рудных столбов саксаганского типа, встречаются первично-осадочные метаморфизированные залежи Ингулецкого типа с характерным пластовым залеганием. В статье разобраны теории образования и разрушения руд Кривбасса и приведена схема последовательности петрогенетич. процессов. Выделены 4 этапа рудообразования: 1) седиментация и диагенез, 2) общий и гидротермальный метаморфизм, 3) глубокое дотретичное выветривание и 4) третичное выветривание. В. П.

74715. Связь богатых руд Кривого Рога с процессами коры выветривания. Коржинский Д. С. В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., АН СССР, 1956, 239—243

Вопреки гипотезе об эндогенном происхождении руд саксаганского типа автор приводит следующие дополнительные данные к работе Л. И. Мартыненко (Уч. зап. Черновицкого гос. ун-та, 1950, **8**, № 2) о связи богатых руд Кривого Рога с процессами коры выветривания: 1. Минеральный состав руд (кварц, мартит, дисперсный гематит, гидрогематит, гётит, каолин и другие глинистые минералы). 2. Равномерная выщелоченность пород Саксагонского участка, отличающихся равномерной тонкозернистостью, равномерной пористостью и полурыхлостью; для железорудной толщи характерен «маршалит», никогда не образующийся при эндогенных метаморфич. или гидротермальных процессах. Большая глубина (1000—1200 *м*) проникновения процессов выветривания связывается с тектонич. ослаблением этого участка. В. Ш.

74716. О древней коре выветривания в Курчумском районе (Южный Алтай). Хисамутдинов М. Г., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 8, 116—117

Исследованная кора выветривания кварцево-хлорито-серицитовых сланцев относится по возрасту к концу мезозоя и началу третичного времени. Мощность коры превышает 4 *м*. Петрографич. состав —в основном белая глина, состоящая из каолинита (29,7%), серицита (26,7%) и кварца (43,6%). Хим. состав (в %): SiO_2 60,84, TiO_2 0,44, Al_2O_3, 24,43, Fe_2O_3 1,23, FeO 0,28, MnO следы, CaO 0,10, MgO 1,00, K_2O 4,08, Na_2O 0,26, п. п. п. 6,36, H_2O (гигр.) 0,77, сумма 100,32. Предполагается, что серицит должен иметь ф-лу $K(Mg_{0,3}\ Al_{1,5}\ Fe_{0,2})(OH)_2Si_3O_{10}$. Получена дифференциальная кривая нагрева и определены оптич. константы. Г. В.

74717. О причине недостаточности меди в почвах Бретани. Коппене, Кальве (Sur l'origine des carences en cuivre des sols de Bretagne. Coppenet Marcel, Calvez Janine, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 16, 1068—1070 (франц.)

Недостаточное содержание Cu в почвах Бретани, понижающее урожаи зерновых, объясняется объединенностью Cu материнских пород этих почв: гранитов и гранулитов. Содержат Cu почвы и породы (в тысячных %): гранулиты и граниты 3—6, почвы на них 3,5—6; слюдистые сланцы 16,5—45, почвы на них 10,5—35; гнейсы 37,5. М. Я.

74718. Закономерности образования и распространения глинистых минералов в почвах. Горбунов Н. И., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 564—574

Определен минералогич. состав фракции <0,001 *мм*, выделенной из почв, развитых на основных и кислых породах в разных климатич. зонах. Проведены данные хим., рентгенографич. и термич. анализов; определена емкость поглощения катионов и величина pH. Установлено, что минералы монтмориллонитовой (преимущественно бейделлит) и каолинитовой (каолинит, галлузит) групп часто встречаются вместе при различных pH. Одновременно с минералами этих групп в почвах образуются аморфные в-ва (кремнекислота, полуторные окислы, аллофан) и минералы полуторных окислов (гидраргиллит, гетит). Особенно много гидраргиллита в красноземах и латеритах, сформированных на основных породах. В условиях сухого климата образуются преимущественно гидрослюды. Кол-во минералов каолинитовой группы увеличивается в условиях более сильного выветривания изверженных пород. В условиях сильного выветривания на граните и базальте образуется преимущественно каолинитовая группа минералов. Полевые шпаты в этих условиях выветриваются до каолинита, галлуазита и гидраргиллита. В. Ш.

74719. Исследование аутигенных полевых шпатов. Баскин (A study of authigenic feldspars. Baskin Yehuda), J. Geol., 1956, **64**, № 2, 132—155 (англ.)

Исследовались образцы из 40 месторождений, состоящие из моноклинного калиевого полевого шпата (**I**), микроклина, альбита и впервые описанного натриевого полевого шпата (**II**), представляющего промежуточную структуру между альбитом и анальбитом. Применялись методы: хим., спектрографич., рентгенографич. и кристаллографич. **I** наблюдался в карбонатах, песчаниках, алевритах и глинистых сланцах, **II** был обнаружен только в карбонатных породах. По спектрографич. анализам содержание Na_2O в аутигенных **I** редко превышает 0,3%, а содержание K_2O и CaO в **II** редко превышает 0,4 и 0,2%. В кристал-

лографич. отношении аутигенные полевые шпаты мало отличаются от «неаутигенных». На основании текстурной взаимосвязи кристаллов полевых шпатов и материнских пород предполагается вторичное происхождение для большинства полевых шпатов. Р. Х.

74720. **О цинковых глинках из месторождения Акджал в Казахстане. Чухров Ф. В.** В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., АН СССР, 1956, 107—123

Произведено комплексное изучение цинковой глинки (I), открытой автором в 1939 г. Для сравнения изучены глинки из месторождений Ачисай в Южном Казахстане (Готман Я. Д., Мин. сырье, 1937, № 5) (II) и Алмалык в Киргизии (III). Применялись методы: хим., термич., оптич. рентгеновский, электронномикроскопич., хроматографич. и метод вытяжек. Хим. состав I (3 образца), II (1 образец) и III (1 образец) в %: $K_2O + Na_2O$ 0,06—1,04, CaO 1,10—1,94, MgO 0,40—1,57, ZnO 31,21—37,99, BaO 0,10—1,06 (3 определения), FeO 0,08—0,10 (2 опр.), CuO до 2,00 (3 опр.), PbO до следов (2 опр.), NiO 0,04 (III), CaO 0,03 (III), MnO 0,02 (III), Al_2O_3 8,88—16,48, Fe_2O_3 0,13—3,70, Mn_2O_3 (без III) до 0,02, P_2O_5 до 0,50 (4 опр.), SO_3 0,02—1,02, SiO_2 26,60—35,60, TiO_2 0,12—0,50 (без II), CO_2 + органич. в-во 0,20 (I), H_2O^+ 6,65—12,90, H_2O^- 1,45—9,36. Соотношение между окислами: 2,57—4,67 RO : R_2O_3 : 2,95—5,97 SiO_2 : 4,87—8,89 H_2O. Все изученные глинки состоят, в основном, из нового минерала цинальсита (по главным компонентам — Zn, Al, Si) с приблизительной ф-лой $Zn_7Al_4Si_6O_{25} \cdot 10H_2O = Zn_7Al_4(OH)_2(SiO_4)_6 \cdot 9H_2O$ и небольшого кол-ва гидрослюды. Основные свойства цинальсита: цвет белый, розоватый до красновато-бурого; твердость 2,5—3; уд. вес. 3,007; двуосный, отрицательный; двупреломление ~ 0,007—0,009; средний показатель преломления 1,56—1,58. Минерал образуется в процессе коагуляции геля простого и сложного состава; в последнем случае со временем происходит обособление отдельных соединений — алюмосиликата цинка и слюды. Время образования: раньше каламина, гидроцинкита и кальцита, и позже смитсонита и псиломелан-вада. Приведена литература по цинковым глинкам. Г. В.

74721. **Об эпигенетических новообразованиях эпидота и цоизита из мезозойских и верхнепалеозойских отложений Западного Верхоянья. Коссовская А. Г., Шутов В. Д.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 1, 139—141

Сообщается о новообразованных модификациях минералов группы эпидота в терригенных породах Западного Приверхоянья и Приверхоянского краевого прогиба. В изученных образцах обломочные зерна эпидота и цоизита несут следы эпигенетич. («внутрислойного») растворения, замещения кальцитом (в нижнемеловых породах) и кварцем (в триасовых и нижнепермских породах). Их формирование авторы связывают с эпигенетич. преобразованием первичного глинистого и глинистокарбонатного в-ва, цементирующего песчинки и алевролиты. Новообразованный эпидот обнаружен в породах тех горизонтов, где присутствует обломочный эпидот, зернышки которого, по мнению авторов, являются «затравкой», способствующей возникновению новообразованных модификаций. В. Ш.

74722. **О находке гроднолита на Волыни. Дядченко М. Г., Хатунцева А. Я.** (Про знахідку гродноліту на Волині. Дядченко М. Г., Хатунцева А. Я.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 2, 169—171 (укр.; рез. русс.)

Описана находка в шлихах из четвертичных и элювиальных отложений в нижнем течении р. Ирши редкого кальциевого фосфата — гроднолита. В тяжелых неэлектромагнитных фракциях содержание этого минерала достигает иногда 10—30%. Ассоциирующие минералы: гипергенный глауконит, марказит, сидерит, эпидот, лимонит, хлорит, лейкоксен, анатаз и др. Хим. состав гроднолита (в %): SiO_2 1,51, Al_2O_3 0,92, Fe_2O_3 9,52, FeO 0,89, CaO 46,22, P_2O_5 30,89, CO_2 7,65, H_2O (гигр.) 0,16, потеря при прокаливании 2,36. Ф-ла: $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2 + {}^1/_4 H_4Al_2Si_2O_9$, или $Ca_3[PO_4)_2 \cdot CaFe_2^{3+}(OH)_2[PO_4]_2 \cdot CaCO_3 + {}^1/_4 H_4Al_2Si_2O_9$. Предполагается, что минералообразование происходило путем коагуляции в условиях заболачивания придонной части пресноводного бассейна с участием биогенных факторов. Г. В.

74723. **О радиоактивности фосфатов района Тиес (Сенегал). Капдекомм, Пюлу** (Sur la radioactivité des phosphates de la région de Thiès (Sénégal). Capdecomme Laurent, Pulou René), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 3, 288—290 (франц.)

Изученные фосфаты состоят, в основном, из паллита и крандаллита. В одном и другом обнаружено значительное содержание урана (до 0,050%), причем в крандаллите его несколько больше, чем в паллите. Предполагается, что в процессе морского осадконакопления U перешел в паллит из воды. Изменение паллита в крандаллит привело к обогащению U. Г. В.

74724. **Аномалии микроэлементов в осадочных породах над нефтеносными пластами. Соколов, Сероусси, Израэль** (Trace-metal anomalies in sedimentary rock over petroleum-bearing horizons. Sokoloff V. P., Seroussi A., Israel Y.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **9**, № 4, 214 (англ.)

Краткое сообщение Израильской Горно-Промышленной лаборатории об исследовании образцов, полученных из двух буровых скважин. Установлено, что породы над нефтеносным слоем содержат аномально высокие кол-ва Ni, Cu, Zn и Au. Образцы, не содержащие нефти, из 14 исследуемых горизонтов содержат не более $n \cdot 10^{-3}$% Ni, Cu, немного Zn и следы Au. Au выделялось по методу, разработанному в этой лаборатории; остальные металлы определялись полярографич. путем. Р. Х.

74725. **Исследование углеводородных залежей геохимическими методами. Филипеску, Теодореску** (Cercetarea zăcămintelor de hidrocarburi cu ajutorul metodelor geochimice, Filipescu Miltiade, Teodorescu Alex), Petrol şi gaze, 1956, **7**, № 3, 113—117 (рум.; рез. русс., нем.)

Описание двух новых поисково-разведочных методов на нефть: солевого и микробиологического. Солевой метод включает ряд показателей (хлоридное, иодное и натриевое числа), содержание $CaCO_3$ и $CaSO_4$, указывающих на условия, благоприятные скоплению углеводородов. Г. В.

74726. **К вопросу о связи ванадия и никеля с нефтями девонских отложений Волго-Уральской области. Деменкова П. Я.,** Тр. Всес. н.-и. геол.-развед. ин-та, 1955, вып. 82, 182—198

Исследовалось свыше 100 образцов нефтей карбона и девона, отличающихся друг от друга амплитудой колебания кол-ва неуглеводородных компонентов и содержанием серы. Зольность девонских нефтей колеблется от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % по весу. Основную массу золы составляют окислы V и Ni. Высокосернистые нефти (>1% S) богаты ванадием; их распространенность носит региональный характер. Более устойчивыми компонентами, независимо от региона, являются N (0,05—0,28%) и Ni. V и Ni полностью связаны с полярными органич. в-вами (>50% сосредоточено в асфальтенах). Их содержание в нефтях различных месторождений составляет (*мг* на 100 *г* нефти): V 0,38—27,9; Ni 0,29—5,0. Нефти карбона и девона одних и тех же месторождений проявляют постоянство отношения V : Ni, что позволяет предположить генетич. связь между ними. Величина V : Ni как в региональном, так и в межрегиональном плане контролируется, в основном, изменениями в содержании V. Р. Х.

74727. **Необычная радиоактивность ископаемой рыбы из Терсо (Шотландия). Бауи, Аткин** (An unusually radiactive fossil fish from Thurco, Scotland. Bowie S. H. U., Atkin D.), Nature, 1956, **177**, № 4506, 487—488 (англ.)

Костная ткань ископаемой рыбы Homostius из Древнего красного песчаника, по данным хим. анализа, содержит 0,32% U_3O_8 и 0,51% ThO_2. Впадины ткани заполнены углеводородами, частично с кальцитом. В шлифах обнаружены также пирит и халькопирит. Карбонат-фторапатит, составляющий основную часть кости, идентифицировался обычными оптич. и рентгеноструктурным методами. Радиоавтографич. исследование показало, что в данных условиях из двух органич. комплексов или соединений U и Th только U фиксируется на костной ткани. Р. Х.

74728. **Определение аргона в природных водах с целью изучения метаболизма кислорода и азота.** Сугавара, Тотикубо (The determination of argon in natural waters with special reference to the metabolisms of oxygen and nitrogen. Sugawara Ken, Tochikubo Ichiro), J. Earth Sci., Nagoya Univ., 1955, **3**, № 2, 77—84 (англ.)

Исследовано 12 образцов из 8 источников и 3 озер и один образец дождевой воды. O_2 определялся в щел. р-ре пирогаллола, N_2 — нагреванием с металлич. Ca при 500°, Ar — по модифицированному методу Сивертса (Sieverts Ad. von, Brandt R., Z. ang. Chem., 1916, **29**, 402). Степень насыщения рассматривается как процентное отношение наблюдаемой величины и теоретической. Изменение в насыщении Ar колеблется в пределах 86—112%, O_2 — от 8,52 до 108,8%. В отличие от O_2 азот во всех образцах, кроме дождевой воды, пересыщает воду. Пересыщенность некоторых грунтовых вод Ar показывает, что эта вода растворяет пузырьки сжатого воздуха, встречающегося на ее пути. Р. Х.

74729. **Содержание азота в дождевой воде в Южной Родезии.** Вейнман (The nitrogen content of rainwater in Southern Rhodesia. Weinmann H.), S. Afric. J. Sci., 1955, **52**, № 3, 82—84 (англ.)

Образцы дождевой воды собирались в 1953/54 и 1954/55 гг. В период от декабря до апреля дождевая вода содержит в среднем 0,22 *мг/л* аммонийного N и 0,11 *мг/л* нитратного N. В другие месяцы (сентябрь, октябрь, ноябрь, май) дождь содержит больше N, вероятно, за счет пылевых частиц. Между содержанием нитритного и нитратного N и грозами корреляции не установлено. За 1953/54 и 1954/55 гг. кол-ва выпавшего дождя равнялись соответственно ~700 и ~1025 *мм* и внесли на 1 *га* поверхности ~1040 и ~1990 *г* общего N. В каждый из годов ~ $^3/_4$ общего N составляет аммиак. Среднегодовое кол-во дождя за 60 лет в Салисбери, равное ~825 *мм*, доставляет ~ 1360 *г* общего N на акт. В. К.

74730. **Об изучении растворенной нефти в подземных водах люминесцентным методом.** Суббота М. И., Разведка и охрана недр., 1956, № 4, 24—29

Опыты ставились на воде, отобранной из колодцев и родников Башкирии. В делительную воронку помещали 400 *мл* H_2O и 10 *мл* $CHCl_3$. Три раза через 8—16 час. $CHCl_3$ меняли. Наблюдения показали, что первая порция $CHCl_3$ извлекает значительно больше битума, чем вторая и третья. Установлены 2 типа кривых извлечения битума из воды. 1 тип — после первой заливки воды $CHCl_3$ отмечено уменьшение степени люминесценции воды от 0,5 до 1 балла. Вторая и третья заливки люминесценцию не уменьшают. Первая заливка $CHCl_3$ извлекает в 2—4 раза больше битума, чем последующие. 2 тип — после экстракции хлороформом люминесценция воды не уменьшается, а извлечение битума в основном происходит при первой заливке. Проведены исследования по определению необходимого объема воды для анализа, объема $CHCl_3$, а также скорости извлечения битума. На основании опытов рекомендуется брать для люминесцентного анализа 50 *мл* H_2O и 3 *мл* $CHCl_3$. Время экспозиции 4 часа. А. Ф.

74731. **Агрессия воды в связи с ее движением в камне.** Гинзбург И. И. В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., АН СССР, 1956, 355—387

Исследовались карбонатные породы района Ширяевского карьера в Жигулях на 24 образцах, имеющих пестрый хим.-минералогич. состав. Произведены необходимые хим. анализы и изучены физ. свойства образцов. Описаны основные процессы при фильтрации воды через породы и дан чертеж установки, на которой изучался коэфф. фильтрации. Величина коэфф. фильтрации колеблется от $0{,}2\cdot10^{-5}$ до $0{,}2\cdot10^{-9}$, а среднего коэфф. хим. агрессии — от 10^{-7} до 10^{-11}. Построены графики зависимости коэфф. фильтрации от пористости и времени. В работе изучены также процессы фильтрации насыщ. р-ров $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(OH)_2$. При применении $Ca(OH)_2$ средний коэфф. фильтрации возрастает до 10^{-4}— 10^{-5}. В. П.

74732. **Железистые воды курорта «Озеро Медвежье».** Васильева В. Н. В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР, М., Медгиз, 1955, 150—167

По данным 1952 г., исследованные воды имеют Cl — HCO_3 — SO_4, Na, —Mg состав с т-рой 6,6°, минерализацией 2,039 *г/л*, pH 7,8. Вода обогащен. железистого источника (~2) содержит (в *мг/л*): Cl 453, SO_4 391, HCO_3 604, Na + + K 356, Ca 78, Mg 126, Fe^{2+} 31 и является лечебной минер. водой. Содержание Fe^{2+} с 1941 г. уменьшилось в 5 раз; снизилось также содержание SO_4, кол-во HCO_3 увеличилось. Установленные изменения связаны с увеличением дебита источника. Сезонные колебания зависят от атмосферных осадков. Формирование хим. состава воды объясняется двумя процессами: 1) грунтовые гидрокарбонатные воды, несущие кислород, окисляют пирит вмещающих пород и, обогащаясь SO_4 и Fe, приобретают характер купоросных вод; 2) эти воды, богатые Fe^{2+}, смешиваясь с безжелезистыми, щел. гидрокарбонатными водами, дают неустойчивую в физ.-хим. отношении воду (источник № 1). Основную роль в гидрохим. режиме играют различные пропорции смещения этих вод. Сезонные и многолетние колебания содержания Fe^{2+} в воде обусловлены в основном режимом уровня гидрокарбонатных безжелезистых вод, определяющим степень насыщения купоросной водой. М. Г.

74733. **О происхождении джавских углекислых соленощелочных вод.** Джалиашвили В. Г., Сб. тр. Гос. н.-и. ин-т курортол. и физиотерапии, 1955, **22**, 203—210

Дан критич. обзор вопроса о происхождении джавских минер. вод. Выдвинуто предположение, что эти углекислые солено-щел. воды заключены в основном в третичной песчано-глинисто-мергельной толще и генетически с ней связаны. В формировании хим. состава минер. воды большая роль принадлежит воде с морским комплексом. Образование джавских вод связано с отложениями миоценового возраста. Третичные отложения джавского района содержали большое кол-во органич. в-в и $CaCO_3$. В результате процессов десульфатизации и обменной адсорбции воды третичных отложений Джавы претерпели изменения. Они обогатились ионами натрия и гидрокарбонатами, а содержание SO_4^{2-} резко уменьшилось. Важную роль в формировании вод играют процессы смешивания, благодаря которым в различных скважинах воды одного и того же горизонта имеют разную минерализацию. А. Ф.

74734. **Новые данные о физико-химической природе тбилисских термальных вод.** Мзареулишвили М. В., Сб. тр. Гос. н.-и. ин-та курортол. и физиотерапии, 1955, **22**, 221—222

Проведены исследования для установления гидрохим. и геохим. характеристики термальных вод г. Тбилиси. Установлено, что термальные воды по ионно-солевому составу можно разделить на хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые (горячие сульфидные воды), хлоридно-натриево-кальциевые (высокоминерализованные с большим содержанием газов) и хлоридно-сульфатно-кальциевые (с высоким содержанием H_2S). Кроме того, эти воды содержат микроэлементы: Br, J и B. Газы термальных источников относятся к азотно-метановому типу с небольшой примесью H_2S. А. Ф.

74735. Твердый сток Луары в половодье. Бертуа (La sédimentatin en Loire en grande marée de vive eau. Berthois Léopold), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 106—108 (франц.)

Изучено распределение илистых взвесей по длине и глубине р. Луары, причина заиленности порта Нант. В половодье, благодаря эрозии почв, содержание илистых взвесей достигает в верховьях реки 0,27 *г* на 1 *т*, в устье 0,225 *г* на 1*т*, в межень — не более 0,05 *г* на 1 *т*. М. Я.

74736. Содержание мышьяка в воде реки Заале [Германия]. Хейде, Мёнке (Der Arsengehalt des Saalewassers. Heide F., Moenke H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 4, 80—81 (нем.)

Исследовано 9 образцов воды из различных мест со средней ошибкой определения As 2—5%. Величина содержания, представляющая сумму растворенного и суспендированного в воде As, колеблется в пределах 3,9—22,1 γ/*л*. Проведено сравнение с содержанием As и P в морской воде, метеоритах и различных горных породах по литературным данным. Р. Х.

74737. Новые углеводороды в двух озерах Висконсина. Джадсон, Меррей (Modern hydrocarbons in two Wisconsin Lakes. Judson Sheldon, Murray Raymond C.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1956, **40**, № 4, 747—750 (англ.)

Исследовались 6 образцов осадков из двух озер, отобранных на разной глубине. Все образцы содержат парафино-нефтеновые и ароматич. углеводороды. Анализ C^{14} показывает, что углеводородная часть является не результатом загрязнения, а следствием генерации углеводородов в новой седиментарной среде. Содержание углеводородов в образцах составляет 1,2—3,5 · 10^2 %, величина органич. в-ва колеблется от 10 до 50%. Средние величины для одного озера соответственно равны 2,77 · 10^{-2} и 45%, для другого озера с более поздними отложениями 2,32 · 10^{-2} и 11%. Различный характер отложений зависит от условий седиментации и окисления углеводородов. Р. Х.

74738. Гидрофизические измерения вод Сталинского озера. V. Вранский, Марков, Пеева (Хидрофизични измервания във водите на Сталинското озеро — V. Вранский В. К., Марков П. К., Пеева А. Т.), Изв. Българ. АН. Отд. физ.-матем. и техн. н. сер. физ., 1954 (1955), **4**, 251—268 (болг.; рез. русс., англ.)

Измерялись летом 1952 г. и зимой 1953 г. прозрачность, т-ра и проникновение дневного света в воде Сталинского озера. Т-ра по глубине резко меняется лишь в летнее время. Прозрачность по глубине мало меняется. Интенсивность света, проникшего до одной и той же глубины, зимой больше, чем летом. Предыдущее сообщение см. Изв. Българ. АН Сер. физ. 1952, II, 357—376. М. Я.

74739. Материалы по сравнительной гидрохимической характеристике прудов лесостепной и степной зон УССР. Коненко А. Д., Тр. Ин-та гидробиол. АН УССР, № 32, 37—47

Приводятся результаты гидрохим. изучения прудовых вод (ПВ). Минерализация (М) ПВ в весенне-летний период 250—2500 *мг/л* (в южных районах летом 5300—7000 *мг/л*). Солевой состав очень разнообразен, содержание (в *мг/л*): SO_4 10—20 (на юге до 2000), Cl 15—20 (в степных районах 500—1000), Ca 50—100 (в ПВ, связанных с гипсоносными породами, до 200, иногда 400), Mg 20—30 (в степных районах до 300), Mg/Ca = 0,3—0,5 в лесостепных и от 1 до 3—5 в степных зонах; общая жесткость 4—5 *мг-экв* (по направлению к югу увеличивается до 40), постоянная жесткость, от ничтожных кол-в в ПВ лесостепной зоны, в южных районах достигает 10—20 *мг-экв*. Среди исследованных прудов выделяется группа атмосферных прудов с М 600—800 *мг/л*, содержанием HCO_3 45—48% и Ca до 37%. Степень М и солевой состав ПВ значительно колеблются в зависимости от сезона, а также от влияния летних дождей и зимних оттепелей. По содержанию биогенных элементов (БЭ) пруды делятся на 2 типа: а) с небольшими конц-иями азотистых соединений и фосфатов (1,0 и 0,25 *мг/л*), со значительным развитием фитопланктона и б) с повышенным содержанием минер. азота и фосфора и малым развитием фитопланктона. На динамику БЭ влияют биологич. и биохим. процессы, а также и внесение удобрений. Окисляемость в течение вегетационного периода 8—23, иногда 9—59 *мг/л* O_2. Конц-ия O_2 в ПВ в дневные часы 10—17 *мг/л* (160—209% насыщения); миним. содержание 3—5 *мг/л* (50—70% насыщения). По динамике O_2 в ПВ выделяют 3 типа прудов: 1) с благоприятным кислородным режимом (к ним относятся спускные, русловые и атмосферные пруды), 2) с неустойчивым кислородным режимом, 3) недонасыщ. O_2 в дневные часы. К 2 и 3 типам относятся удобряемые пруды, а также пруды, близко расположенные к скотным дворам. М. Г.

74740. Содержание кальция в водах некоторых рыбных промыслов Уттар Прадеш. Ипадхяя (Calcium content of some fishery waters of Uttar Pradesh. Upadhyaya M. P.), Indian J. Veterin. Sci. and Animal Husbandry, 1955, **25**, № 4, 341—345 (англ.)

Исходя из важности наличия кальция в воде для быстрого роста рыб, исследовалось 76 образцов воды из 27 прудов 8 районов. Содержание $CaCO_3$ колеблется в пределах 1,4—25,6 · 10^{-4}%. Согласно классификации Оле (Ohle W., Arch. Hydrobiol., 1938, **26**, 386) 9,2% исследованных образцов бедны (до 2,5 · 10^{-1} %), 32,8% богаты (2,5—6,25 · 10^{-4} %) и 57,9% очень богаты (свыше 6,25 · 10^{-4} %) кальцием. Р. Х.

74741. Определение растворимых фосфатов и общего фосфора в морской воде и общего фосфора в морских грязях. Бертон, Райли (Determination of soluble phosphate, and total phosphorus in seawater and of total phosphorus in marine muds. Burton J. D., Riley J. P.), Mikrochim. acta, 1956, № 9, 1350—1365 (англ.; рез. нем., франц.)

Фосфор встречается в морской воде в органич. и неорганич. форме в кол-ве от 1 до 60 *мг/м*^{3}. Авторы обсуждают ряд методик определения P, применяемых ранее. В работе исследован новый восстановитель фосфор-молибденовой к-ты при колориметрич. определении P, в качестве которого применен метол. При определении общего P органич. в-во разлагают упариванием с HNO_3 и $HClO_4$. Приведены аналитич. методики определения растворимого и общего P в воде и общего P в грязях. Разобраны возможные ошибки и влияние примесей (As, Si). Методика проверена на ряде органич. соединений, проведены анализы морской воды с 54 северной широты и 3—4 западной долготы и грязей с содержанием P 0,033—0,063%. В. П.

74742. Сульфаты в воде Черного моря. Скопинцев Б. А., Губин Ф. А., Гидрохим. материалы, 1955, **25**, 16—27

Сульфаты определены весовым методом в виде $BaSO_4$. Оценка точности метода производилась путем определения SO_4^{2-} в 3 образцах искусств. морской воды с соленостью 35,22 и 18% и в р-ре K_2SO_4. Ошибка для вод, по солености близких к черноморским, была меньше 0,1%. Содержание SO_4^{2-} в исследованных водах глубоководной части моря колебалось (в *г/кг*) в 1952 г. от 1,4032 до 1,7147, в 1953 г. от 1,4158 до 1,7088. Полученные авторами данные показали, что содержание SO_4^{2-} возрастает от поверхности до слоя 750—1000 *м*, ниже ко дну оно убывает. SO_4^{2-}/Cl^{2-}-коэфф. в поверхностных водах максимален (0,1418—0,1410) и выше океанского. Этот коэфф. для поверхностных вод открытой части моря в среднем 0,1410. С глубиной SO_4^{2-}/Cl^--коэфф. понижается, оставаясь в слое 100—200 *м* постоянным, у дна его значения самые низкие (0,1363—0,1368), они ниже соответствующего коэфф. океанских вод. Изменения SO_4^{2-}/Cl^--коэфф. по вертикали не только указывают на протекание хим. и биохим. про-

цессов, но и на идущий во всей толще вод процесс перемешивания. Исходя из содержания SO_4^{2-} в воде, приносимой босфорским течением, и в придонной воде Черного моря, вычислено кол-во H_2S (~10 *мл/л*), образующегося в придонном слое при восстановлении SO_4^{2-}. Вычисленное кол-во восстановленных $SO^{2-}{}_4$ в придонной воде ~2,5% от их исходного содержания. О. Ш.

74743. Электрокинетический потенциал лечебных илов и грязей. Хачванкян М. А. В сб.: Вопр. изучения курорт. ресурсов СССР, М., Медгиз, 1955, 287—289

Изложены сущность и значение электрокинетич. потенциала *Z*; приведены описание и чертеж прибора для определения *Z*. Определены *Z* илов и грязей для нескольких озер; установлено, что *Z* колеблется в пределах 0—11 *мв*. Зависимость *Z* от уд. электропроводности представлена графиком. Данные о влажности, *Z* и содержании органич. в-в сведены в таблицу. В. П.

См. также: Радиоактивность. Изотопы 74320. Структура и состав минералов 74181, 74187, 74190, 74258, 74376. Методы анализа минералов, почв, пород, природных вод и воздуха 75256, 75257, 75265, 75278, 75281, 75287 75292, 75314, 75319, 75657. Распр. элементов в природн. объектах 75870. Микроэлементы и минералы в живых организмах 22542Бх, 22543Бх. Синтез минералов 74184. Др. вопр. 74215, 74221, 74314, 74448, 74568, 74569, 75656

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

74744. Современные представления о химическом строении и взаимном влиянии атомов в молекулах. — (有機化學の原理より化學構造及び分子内原子の相互影響に關する現代的觀念), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1955, 9, № 9, 52—59 (япон.)

Перевод одноименной главы из «Введения» О. А. Реутова к 5-му изданию книги А. Е. Чичибабина «Основные начала органической химии». М.—Л., Госхимиздат, 1953. М. В.

74745. Современное состояние и пути развития органической химии. Левенберг (Estado atual e tendências da química orgânica. Löwenberg Peter), Engenharia e quím., 1955, 7, № 5, 8—14 (порт.)

74746. Простые пиримидины. Часть III. Метилирование и структура аминопиримидинов. Браун, Хоргер, Мейсон (Simple pyrimidines. Part III. The methylation and structure of the aminopyrimidines. Brown D. J., Hoerger Earl, Mason S. F.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4035—4040 (англ.)

Полученные ранее (РЖХим, 1953, 4601) спектральные характеристики 2- и 4-аминопиримидинов (**I** и **II**) дополнены исследованием 1,2-дигидро-2- и 1,4-дигидро-4-имино-1-метилпиримидина (**III** и **IV**). УФ-и ИК-спектры подтверждают, что аминопиримидины в водн. р-ре, в неполярных р-рителях ($CHCl_3$) и в твердом состоянии существуют в аминоформе. Сходство УФ-спектров катионов **III** и **IV** со спектрами катионов **I** и **II** показывает, что протон в катионе находится у азота ядра, а не в аминогруппе, так как в последнем случае спектры катионов должны быть подобны спектру нейтр. молекулы пиримидина, что не наблюдается. pK_a, найденный потенциометрически при 20°, для **III** 10,75, для **IV** 12,22. Вычисленная константа таутомерного равновесия из отношения констант ионизации N-метилированных амино- и иминоформ (Angyal, Angyal, J. Chem. Soc., 1952, 1461) в водн. р-ре порядка 10^6. Иодгидрат **III** получен действием CH_3J на **I** при 20° в CH_3OH в течение 15 дней, выход 88%, т. пл. 247—248° (разл.; из 95%-ного сп.); пикрат, т. пл. 198—200° (из сп.). Действием KOH при 0° иодгидрат **III** переведен в **III**; очень гигроскопичные желтые иглы, т. пл. 102—104°. В щел. р-ре при нагревании **III** быстро перегруппировывается в 2-метиламинопиримидин, выход 71%, т. пл. 59—60° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 191° (из CH_3OH). Иодгидрат **IV** получен кипячением (1 час) **II** и CH_3J в CH_3OH, выход 80%, т. пл. 205—206° (из сп.); пикрат, т. пл. 172—173° (из сп.). Иодгидрат **IV** в щел. р-ре гидролизуется в 1,4-дигидро-1-метил-4-оксопиримидин. Часть II см. РЖХим, 1955, 45923. Г. Б.

74747. Таутомерия твердого секобарбитала натрия. Специале, Корнер, Мейер, Манч (Tautomerism in solid secobarbital sodium. Speziale A. John, Koerner William E., Meyer Ferdinand C., Munch Ralph H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 10, 617—619 (англ.)

Сравниваются препараты сухой Na-соли 5-аллил-5-(1-метилбутил)-барбитуровой к-ты (секобарбитала Na) (**I**), выделенные из водно-щел. р-ра к-ты добавлением спирта и выпариванием досуха (в-во **Iа**) и добавлением бутанола, удалением воды азеотропной перегонкой и кристаллизацией (в-во **Iб**). Специфич. проба на чистоту препарата при растворении в 2-метилбутаноле-2 (РЖХим, 1953, 5196) показала, что **Iа** содержит 9% примесей (вероятно, частично Na-соль 5-аллил-5-(1-этилпропил)-барбитуровой к-ты), а **Iб**, 30,7%. Если **Iб** растворить в воде и повторно выделить **I** добавлением спирта и выпариванием, то полученный продукт (**Iв**) содержит только 3,1% примесей. ИК спектры расплавленных проб **Iб** и **Iв** показывают для **Iб** сильное поглощение в области 2,9 μ, обусловленное гидроксилом. Авторы приходят к выводу, что **Iа** и **Iб** являются таутомерными формами, причем присутствие или отсутствие воды при выделении **I** смещает амидо-имидное равновесие. В случае **Iб** равновесие сильнее сдвинуто в сторону имидоформы, чем в **Iа**. Г. Б.

74748. Структура тетранитрометана. Паттерсон (The structure of tetranitromethane. Patterson John M.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1277—1281 (англ.)

С позиций теории резонанса дано объяснение хим. поведения $C(NO_2)_4$ и, в частности, образования окрашенных комплексов с олефинами и льюисовскими основаниями. $C(NO_2)_4$ при р-ции с $C_2H_5(C_6H_5CH_2)_2N$ образует 14% $(C_6H_5CH_2)_2NNO$ и 70% $(C_6H_5CH_2)(C_2H_5)NNO$. Г. Б.

74749. Структура некоторых замещенных дифенилциклопентенонов. Аллен, Ван-Аллан, Тинкер (The structure of certain substituted diphenylcyclopentenones. Allen C. F. H., VanAllan J. A., Tinker J. F.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1387—1391 (англ.)

В развитие предыдущей работы (см. РЖХим, 1956, 64780) измерены УФ-спектры ряда замещ. дифенилциклопентенонов и показано, что кетол (**I**) (Vorländer, Schroedter, Ber., 1903, **36**, 1490), которому ранее приписывалась ф-ла $C_6H_5C = C(OH)COCH_2CHC_6H_5$, в действительности отвечает структуре $C_6H_5C = C(C_6H_5)COCH(OH)CH_2$ (**Iа**). Аналогично построен диметиловый гомолог **I**. Структура **Iа** лучше согласуется с хим. свойствами **I**. Предложен механизм образования **I** из дибензальацетона. *о*-Толуидиновая соль 1-ацетокси-3,4-дифенил-5-сульфат-1, 3-циклопентадиена получена р-цией K-соли с хлоргидратом *о*-толуидина, т. п. 205—206° (разл., из сп.). Дифенилгидразон **I** получен

нагреванием (4 часа) **I** (6 *г*) и фенилгидразина (8 *мл*) в спирте; выход 92%, т. пл. 152—154° (из сп.). Г. Б.

74750. Строение продуктов присоединения бисульфита к 2-метил-1,4-нафтохинону. Мур, Уошберн (The structure of 2-methyl-1,4-naphthoquinone addition compounds with bisulfites. Moore M. B., Washburn W. H.), Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6384—6385 (англ.)

Данные ИК-спектров подтверждают предложенное ранее (Carmack и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 844) строение продукта присоединения бисульфита калия к 2-метил-1,4-нафтохинону. М. В.

74751. Спектры поглощения этил-1-метоксипикрата калия и родственных ему соединений в видимой области. Фостер (Visible spectrum of potassium ethyl 1-methoxypicrate and of related compounds. Foster R.), Nature, 1955, **176**, № 4485, 746—747 (англ.)

Спектры поглощения продуктов взаимодействия C_2H_5OK с *симм*-тринитроанизолом и CH_3OK с *симм*-тринитрофенетолом в области 390—600 *мμ* идентичны и имеют три максимума 420, 478 и 494 *мμ*, так что в обоих случаях получается одно в-во: этил-1-метоксипикрат калия (**I**). В спектре поглощения смеси KCN и *симм*-тринитробензола в ацетоне имеются такие же три максимума, но сдвинутые несколько к длинным волнам. Сходство со спектром **I** говорит об изоэлектронности строения продукта р-ции (**II**) и **I** и подтверждает предложенные для них ф-лы. При стоянии **II** изменяется. Спектры **I** и **II** отличаются от спектра продуктов взаимодействия CH_3OK или C_2H_5OK с *симм*-тринитробензолом и *симм*-тринитротолуолом. Спектр последнего продукта ($\lambda_{макс}$ 370 *мμ*) близок к спектру иона пикриновой к-ты ($\lambda_{макс}$ 356 *мμ*), на основании чего ему приписывается аналогичное строение (**III**). Н. С.

74752. Геометрическая изомерия димерного нитрозометана. Гауэнлок, Тротман (Geometrical isomerism of dimeric nitrosomethane. Gowenlock B. G., Trotman J.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4190—4196 (англ.)

При фотолизе газообразного *трет*-бутилнитрита образуются два разных димера нитрозометана (**I**). Если димеризация идет при 20° на неосвещенной поверхности, то образуется димер с т. пл. 122°, которому авторы на основании УФ- и ИК-спектров и других свойств приписывают *транс*-строение (**Ia**). При димеризации на освещенной поверхности или при низкой т-ре образуется *цис*-димер (**Iб**), т. пл. 97,5°. При освещении **Ia** переходит в **Iб**; обратный переход происходит при нагревании или при действии р-рителей с низкой диэлектрич. постоянной. В. П.

74753. Стереохимия катехинов и галлокатехинов. Кларк-Льюис (Stereochemistry of the catechins and gallocatechins. Clark-Lewis J. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 39, 1218 (англ.)

Путем критич. рассмотрения литературных данных автор опровергает конфигурации, приписанные Робертсом (РЖХим, 1956, 25843) катехину (**I**), эпикатехину (**II**), галлокатехину (**III**) и эпигаллокатехину (**IV**) и в соответствии с прежними взглядами приписывает *цис*-конфигурации [OH (3*П*), C_6H_5 (2*Э*)] **II** и **IV** и *транс*-конфигурации [OH (3*П*), C_6H_5(2*П*)] **I** и **III**. Н. В.

74754. О *цис*-формах некоторых бифениленовых производных бутадиена и гексатриена. Магун, Цехмейстер (On the *cis* forms of some biphenylene derivatives of butadiene and hexatriene. Magoon Eugene F., Zechmeister L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5642—5646 (англ.)

Изомеризацией соответствующих *транс*-изомеров получены *цис*-1,6-дибифениленгексатриен (*цис*-**I**), *цис*-1-бифенилен-4-фенилбутадиен (*цис*-**II**) и все три возможные *цис*-формы 1-бифенилен-6-фенилгексатриена (*цис*-A-**III**, *цис*-B-**III**, *цис*-C-**III**) (R — остаток флуоренилидена). *Цис*-**I** является примером *цис*-формы с пространственно «незатрудненной» *цис*-двойной связью. *Цис*-**II** обладает «затрудненной» *цис*-двойной связью. Три *цис*-формы **III** являются «затрудненным» моно-*цис*-стереоизомером, «незатрудненным» моно-*цис*-стереоизомером и «затрудненным»— «незатрудненным» ди-*цис*-стереоизомером. Стереоизомеры разделялись хроматографически (зоны лучше наблюдать в УФ-свете), причем показано, что все *цис*-изомеры адсорбируются слабее, чем *транс*-изомеры, особенно *цис*-изомеры, с «затрудненной» двойной связью. Спектр *цис*-**I** подтверждает прежние данные (Zechmeister L. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 553; 1948, **70**, 1937; РЖХим, 1955, 26064) о том, что в «незатрудненных» *цис*-изомерах тонкая структура главной линии спектра выражена почти так же сильно, как у *транс*-изомеров. В соответствии с этим главная линия спектра *цис*-**II** лишена тонкой структуры. Три *цис*-изомера **III** располагаются по убывающей способности интенсивности поглощения следующим образом: *цис*-A-**III**, *цис*-B-**III**, *цис*-C-**III**. Спектр *цис*-A-**III** обладает в значительной мере тонкой структурой главной линии и положение максимума мало отличается от положения максимума *транс*-**III**. Отсюда сделан вывод, что *цис*-A-**III** является «незатрудненным» 3-моно-*цис*-изомером. *Цис*-B-**III** и *цис*-C-**III** являются «затрудненными» *цис*-изомерами, их спектры не обладают тонкой структурой. Так как максимум *цис*-C-**III** сильнее сдвинут в сторону коротких волн и значение экстинкции для него ниже, ему приписана конфигурация 3,5-ди-*цис*-изомера, а *цис*-B-**III** — конфигурация 5-моно-*цис*-изомера. Такое отнесение конфигураций подтверждено тем, что под действием J_2 в мягких условиях *цис*-C-**III** сначала превращается в *цис*-A-**III** и только потом в *транс*-**III**, но никогда в *цис*-B-**III**. Между тем давно известно, что «затрудненная» *цис*-двойная связь изомеризуется под действием J_2 легче, чем «незатрудненная» Показано, что *цис*- и *транс*-изомеры одинаково устойчивы к кипячению в темноте. *Цис*-формы (особенно «затрудненные») менее устойчивы к облучению. *Транс*-**I** получен конденсацией флуоренона и дигидромуконовой к-ты и очищен хроматографированием [$Ca(OH)_2$-целит], т. пл. 331,5—333°. Изомеризация *транс*-**I** (способ изомеризации, отношение *транс* : *цис*): J_2 (1—2% J_2, 15 мин., 60 *см* от источника света), 96 : 4; облучение (источник УФ-света без фильтра, 20 мин., 10 *см*), 90 : 10; кипячение в циклогексане (60 мин. в темноте), не изомеризует; нагревание (в дифениловом эфире, 200°, 15 мин.), 83:17; плавление (5 сек.), 84 : 16. Изомеризация *цис*-**I**: J_2 (20 мин.), 97 : 3; J_2 (3 мин.), 90 : 10; облучение (60 мин.), 81 : 19; освещение солнечным светом (20 мин.), 96 : 3; кипячение в циклогексане, не изомеризует; нагревание, 86 : 14; плавление, 57 : 43. *Цис*-**I** синтезируют плавлением кристаллов *транс*-**I** и выделяют хроматографированием на Al_2O_3-$Ca(OH)_2$-целите (C_6H_6+10% C_2H_5OH).

а затем на $Ca(OH)_2$-целите (C_6H_6). т. пл. 333—335° (из бзл.). *Транс*-**II**, т. пл. 150,5—151° (из хлф.). Изомеризация *транс*-**II**: J_2 (1 мин., 60 *см* от источника света), 98,5 : 1,5; облучение (источник УФ-спектра без фильтра 15 мин., 5 *см*), не изомеризует; освещение солнечным светом (2 часа), не изомеризует; нагревание (в нафталине, 140°, 20 мин.), не изомеризует; плавление (70 сек., 345°), 90 : 10. Изомеризация *цис*-**II**: J_2 (4 мин. 200 *см* от источника света более низкие конц-ии), 98:2; облучение (90 мин.. 15 *см*), 81 : 19; освещение солнечным светом (5 мин.), 96 : 4; кипячение в гексане (30 мин., в темноте), не изомеризует. *Цис*-**II** получают плавлением кристаллов *транс*-**II** и очищают хроматографированием на MgO-целите (C_6H_6 + 10% C_2H_5OH), а затем на MgO-$Ca(OH)_2$-целите. *Цис*-**II** представляет собой масло, которое в отсутствие р-рителя даже в темноте при 20° изомеризуется в *транс*-**II**. *Транс*-**III** получают из ω-фенилпентадиеналя и флуорена и очищают хроматографированием на MgO-целите, т. пл. 156—157°, $\lambda_{макс}$ 388 *мμ* ($E^{1\,моль}_{1\,см}$ 6,78·10^4). *Цис*-А-**III** получают плавлением кристаллов *транс*-**III** (30 сек., 275—280°) и очищают хроматографированием на Al_2O_3-$Ca(OH)_2$-целите (C_6H_6 + 5% C_2H_5OH), а затем на MgO-целите (C_6H_6 + 3% C_2H_5OH), т. пл. 165,5—167° (из бзл.). *Цис*-В-**III** получают так же, но хроматографируют дважды на MgO-целите (C_6H_6 + 8% ацетона и C_6H_6 + 9% ацетона), т. пл. 122—123,5° (из сп.). Для получения *цис*-С-**III** соединяют соответствующие фракции от предыдущих хроматограмм и хроматографируют еще раз на MgO-целите (C_6H_6 + 9% ацетона), т. пл. 118,5—121°. Изомеризация *транс*-**III** (способ изомеризации, отношение *транс* : *цис*-А; *цис*-В: *цис*-С): J_2 (2 мин., 60 *см* от источника света), 92 : 8 : следы : следы; облучение (источник УФ-света без фильтра, 60 мин., 10 *см*), не изомеризует; освещение солнечным светом (120 мин.), не изомеризует; кипячение в гексане (30 мин. в темноте), не изомеризует; плавление (30 сек., 320°), 78,5 : 16.5 : 4 : 1. Изомеризация *цис*-А-**III**: J_2, 94 : 6 : следы : следы; облучение, 2 : 98 : 0 : 0, освещение солнечным светом (20 мин.), 34 : 66 : 0 : 0; кипячение не изомеризует. Изомеризация *цис*-В-**III**: J_2, ∼ 99 : ∼ 1 : 0 : 0; облучение (30 мин., 10 *см*), 3 : 0 : 97 : 0; кипячение не изомеризует. Изомеризация *цис*-С-**III**: J_2 (0,1% J_2. 30 мин., 200 *см* от источника света), 20 : 80 : 0 : 0; облучение (30 мин., 10 *см*), ∼ 0 : ∼ 7 : 0 : 93; кипячение не изомеризует. Приведены УФ-спектры *цис*- и *транс*-**I**, *цис*- и *транс*-**II**, *цис*-А-**III**, *цис*-В-**III**, *цис*-С-**III**. Н. В.

74755. Конфигурация 2-хлорбутана и хлормасляных кислот. Фрейденберг, Львовский (Die Konfiguration des 2-Chlorbutans und der Chlorbuttersäuren. Freudenberg Karl, Lwowski Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, **597**, № 2, 141—147 (нем.)

Установив относительную конфигурацию α-хлормасляной к-ты (**I**) оптич. сравнением с α-хлорпропионовой к-той, авторы далее превратили **I** через 2-хлорбутанол-**I** (**II**) и его эфир с метансульфокислотой (**III**) в 2-хлорбутан (**IV**). Аналогичным путем превращена в **IV** и β-хлормасляная к-та (**V**), что доказывает ее конфигурацию. **I** получена омылением ее хлорангидрида (**VI**) (получен по Марковникову, Liebigs Ann. Chem., 1870, **153**, 241) кипящей водой, выход 30—40%, т. кип. 100—106°. Из 800 *г* **I** после 159 кристаллизаций цинхонидиновой соли из 25—60% водн. CH_3OH или водн. ацетона (9 : 10) получено 1,2 *г* (+)-**I**, $[\alpha]^{25}D$ 17,2°, d_4^{25} 1,2058, $n^{25}D$ 1,4414, т. кип. 98,5°/14 *мм*. Из 18 *г* (—)-**I**, $[\alpha]^{25}D$ — 9,35°, и 50 *г* C_6H_5COCl при перегонке в колонке получено 69% (+)-**VI** ($[\alpha]^{25}D$ 6,46°, d_4^{25} 1,2111, т. кип. 132°), 6,25 *г* которого при действии 4 *г* диметиламина в абс. эфире при —15° дали диметиламид (+)-**I**, т. кип. 57—60°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4690, d_4^{25} 1,086, $[\alpha]^{25}D$ 27,8°. Из (+)-**VI** и CH_3OH получен метиловый эфир (+)-**I**, т. кип. 146—149°, d_4^{25} 1,090, $n^{25}D$ 1,4241, $[\alpha]^{25}D$ — 11,2°. (+)-**I** восстановлением $LiAlH_4$ превращена в (+)-**II**, т. кип. 53—54°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4442, d_4^{25} 1,0716, $[\alpha]^{25}D$ 19,42°. К смеси 14,2 *г* (+)-**II** и 18 *г* хлорангидрида метансульфокислоты прибавлено 13 *г* пиридина (т-ра не выше —4°, затем сутки при 0°). После добавления 40 *мл* 2 н. HCl, извлечения эфиром и перегонки получено 83% (+)-**III**, т. кип. 85°/0.2 *мм*, d_4^{25} 1,246, $n^{25}D$ 1,4552, $[\alpha]^{25}D$ + 5,02°. 19 *г* (+)-**III** при восстановлении 3,5 *г* $LiAlH_4$ в 65 *мл* абс. β,β′-диэтоксидиэтилового эфира (45—50°, 12 час.) дали 39% (+)-**II**, $[\alpha]^{25}D$ 31,2°, $n^{25}D$ 1,3953, d_4^{25} 0,867. Из смеси 24 *г* **V**, 90 *г* бруцина и 220 *мл* абс. CH_3OH через 24 часа при 0° выделяются 32 *г* соли, дающей при разложении 6,6 *г* (+)-**V**, $[\alpha]^{20}D$ 44,5° (оптич. чистота 90%). (—)-**V**, имеющая $[\alpha]^{20}D$ — 13,05°, дает при кипячении с тионилхлоридом 70% хлорангидрида (—)-**V**, $[\alpha]^{20}D$ — 10,4°, d_4^{20} 1,2163, который аналогично **I** восстанавливается в (—)-3-хлорбутанол, выход 70%, $n^{20}D$ 1,4418, d_4^{20} 1,06, $[\alpha]^{20}D$ — 18,6°. Последний аналогично **II** превращен в метансульфонат

```
       COOH                CH3               CH2COOH
        |                   |                   |
    H — C — Cl          H — C — Cl         Cl — C — H
        |                   |                   |
       C2H5    I           C2H5    IV          CH3      V
```

(т. кип. 94°/0,1 *мм*, выход 60%, $n^{20}D$ 1,4541, d_4^{20} 1,25, $[\alpha]^{20}D$ — 16,2°), из которого с $LiAlH_4$ получен (—)-**IV**. На основании произведенных переходов для (+)-изомеров **I**, **IV** и **V** предлагаются приведенные проекционные ф-лы. В. П.

74756. Влияние температуры на равновесие частично неустойчивых диастереомеров. Часть I. Раствор солей хинидина в хлороформе. Гаррис (The effect of temperature upon the equilibrium between partialy labile diastereoisomers. Part I. Quinidine salts in chloroform solution. Harris Margaret M.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4152—4156 (англ.)

Величина вращения хлороформных р-ров солей хинидина (**I**) с к-тами типа 2-COOH-4-R^2-6-$R^1C_6H_2N(COC_6H_5)$-C_6H_3-2-R^3-4-R^4 (**II**) (где $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = Cl$; $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = CH_3$; $R^1 = R^2 = Cl$, $R^3 = R^4 = H$; $R^1 = R^2 = Br$, $R^3 = R^4 = H$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = Cl$) заметно меняется с т-рой, что автор объясняет изменением равновесия: **I**·(+)-**II** ⇄ **I**·(—)-**II**, т. е. происходящим под влиянием оптически активного **I** сдвигом равновесия между (+)- и (—)-формами «оптически нестойкой» к-ты **II**. Детально это явление изучалось на примере N-бензоил-6-метил-2-карбоксидифениламина (**II**, $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$), который удалось также выделить из соли с **I** в оптически активной (—)-форме, быстро подвергающейся рацемизации в р-ре. Предварительно опыты показали, что аналогичное действие оказывают также цинхонидин и цинхонин. Указывается на значение этих фактов для обнаружения оптич. активности у легко рацемизующихся соединений и на возможную роль в некоторых асимметрич. синтезах. В. П.

74757. Циклопропаны. Циклопропилкарбанион. Вальборский, Хорняк (Cyclopropanes: The cyclopropyl carbanion. Walborsky H. M., Hornyak F. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6026—6029 (англ.)

Так как циклопропановая система обладает рядом свойств двойной связи, а алкенильные анионы способны сохранять первоначальную геометрич. конфигурацию, то предположено, что циклопропилкарбанион может сохранять свою

оптич. активность. Изучена р-ция 2,2-дифенилциклопропилцианида (**I**) с LiN (*изо*-$C_3H_7)_2$ с последующим метилированием образующегося литийорганич. соединения. Обнаружено, что при $\sim 20°$ происходит полная рацемизация конечного продукта, которая наблюдается также при понижении т-ры до т-ры смеси ацетон-сухая углекислота. Вероятно, существующего напряжения недостаточно для того, чтобы р-ция не проходила через плоское переходное состояние, хотя такой переход связан с преодолением высокого энергетич. барьера. Почти полное сохранение активности (85—90%) при кипячении метилового эфира 2,2-дифенилциклопропанкарбоновой к-ты (**II**-к-та) с конц. р-ром $NaOCH_3$ в CH_3OH либо при омылении его $NaOH$ указывает, что поведение этого эфира (**III**) подобно поведению сложных эфиров, у которых отсутствуют α-водородные атомы. (+)-**II** синтезирована из 1,1-дифенилэтилена (0,55 моля) и этилдиазоацетата (0,1 моля) (160°, 6 час.), выход 46%, т. пл. 170—171° (из ацетона). **II** разделена на стереоизомеры бруцином (0,13 моля **II** и 0,13 моля бруцина, в ацетоне), $[\alpha]^{23}$ D—$216 \pm 6°$ и $+212 \pm 6°$ соответственно для *l*- и *d*-изомеров, т. пл. 150—151°. Из оптически активных **II** были получены амиды, из которых дегидрированием P_2O_5 (в присутствии $N(C_2H_5)_3$) получены изомерные **I**, выход 71%, $[\alpha]^{23}D + 304 \pm 6°$, т. пл. 136—138° и $[\alpha]^{23}D - 307 \pm 6°$, т. пл. 137—138° (соответственно для *d*- и *l*-изомеров). Неактивный **I** непосредственно синтезирован конденсацией акрилонитрила (0,064 моля) с дифенилдиазометаном (**IV**) (0,032 моля) в C_6H_6 при $\sim 20°$. Выход **I** 64%, т. пл. 106—107°. Из **IV** (0,044 моля) с $CH_2 = CHCOOCH_3$ (0,116 моля) в петр. эфире ($\sim 20°$, 3,5 часа) получен **III**, т. кип. 170—175°/2 *мм*, т. пл. 35—38°. Гидролиз **III** дал **II**, т. пл. 169—171°. **III** получен также метилированием (±)-**II** CH_2N_2; (—)-**III** получен из (—)-**II** с CH_2N_2, α^{24} $D - 217 \pm 6°$, т. кип. 165°/4 *мм*, т. пл. 46—46,7°. (—)-**III** при гидролизе дает (—)-**II**, α^{24} D—$184 \pm 6°$, т. е. не наблюдается рацемизации. Не происходит рацемизации также при кипячении (15 час). с CH_3ONa в CH_3OH. Из **IV** с метилметакрилатом (3 час, кипячение) получен метиловый эфир (±)-1-метил-2,2-дифенилциклопропанкарбоновой к-ты (**V**-к-та) т. пл. 92—92,2° (из CH_3OH), т. кип. 154°/1 *мм*; **V**, т. пл. 182—183°. Амид **V** получен из к-ты, т. пл. 149—150°. Нитрил **V** получен дегидрированием амида, а также метилированием **I** CH_3J с $LiN(C_3H_7)_2$, т. пл. 141,3—142,8°. Бензилированием **I** с $C_6H_5CH_2Cl$ получен 1-бензил-2,2-дифенилциклопропилцианид, т. пл. 164,5—165,2°. В. Т.

74758. Макроциклы. XII. Стереохимические последствия пространственного затруднения в самом маленьком парациклофане. Крам, Аллингер (Macro rings. XII. Sterochemical consequences of steric compression the smallest paracyclophane. Cram Donald J., Allinger Norman L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6289—6294 (англ.)

Изучены р-ции наименьшего из доступных парациклофанов — (2.2)-парациклофана (**I**), в котором вследствие близости ароматич. колец друг к другу они не лежат в одной плоскости и эффект взаимодействия колец достигает максимума. Найдено, что при ацилировании **I** в мягких условиях (в жестких идет полимеризация) образуется 4-ацетил-(2,2)-парациклофан (**II**). То, что ацилирование **I** идет в таких условиях, в которых высшие члены ряда не реагируют, авторы объясняют взаимодействием ароматич. колец. То, что не образуется диацетильное производное, объяснено тем, что первая ацетильная группа дезактивирует оба кольца. Нитрование **I** приводит к 4-нитро-(2,2)-парациклофану (**III**). Попытка нитровать (4,4)- и (6,6)-парациклофаны привела к неразделимым смесям. **III** был восстановлен в 4-амино-(2,2)-парациклофан (**IV**). **II** окислен в 4-карбокси-(2,2)-парациклофан (**V**). **V** был последовательно превращен в хлорангидрид (**VI**) и азид (**VII**). Найдено, что **VII** может быть превращен в **IV**. **IV** был диазотирован. При попытке восстановить (щел. $HCHO$ или H_3PO_2) диазосоединение до **I** получены только 4-хлор-(**VIII**) и 4-окси-(2,2)-парациклофан (**IX**). Подтверждено предположение, что монозамещ. производные **I** являются оптически активными в-вами, так как ароматические кольца не могут свободно вращаться и молекула не имеет плоскости симметрии. Так, **V** в виде соли с бруцином (**X**) полностью разделен на оптич. антиподы. Показано, что элиминирование заместителя уничтожает оптич. активность. Так, декарбоксилирование оптически активного **V** приводит к неактивному **I**; это показывает, что во всех вышеприведенных превращениях сохраняется исходная циклич. система. Исчерпывающим гидрированием **I** получен пергидро-(2,2)-парациклофан (**XI**). Исследование модели **XI** показывает наличие большого напряжения в молекуле. При действии на **I** 3 молей H_2 получено 62% октагидро-(2,2)-парациклофана (**XII**) и 20% **I**. При действии 4 H_2 получен 91% **XII**; последний очень легко полимеризуется (сохраняется 2 дня под N_2 при —20°, в темноте). Гидрирование **XII** приводит к **XI**. Для **XII** вышеприведенная структура доказана изучением мол. модели и УФ-спектрами: отсутствие максимумов в области > 208 $m\mu$ показывает, что двойные связи не сопряжены. О том же говорит ИК-спектр $\lambda_{макс}$ 12,4 μ (с.), 6,02 μ (ср.). Дегидрирование (Pd / C), 210—320°, 45 мин) **XI** приводит к 1,2-ди-(*n*-толил)-этану (**XIII**), т. пл. 81,5—82,3°. Дегидрирование **XII** тоже приводит к **XIII**. 2,6 *г* **I** в 260 *мл* CH_3COOH нитруют 32,5 *мл* дымящей HNO_3 (70°, 1 мин.) и получают после хроматографирования на Al_2O_3 **III**, выход 33%, т. пл. 155,5—156,5° (из сп.). 0,4 *г* **III** восстанавливают (30 *мг* PtO_2 в 20 *мл* абс. CH_3OH. 10 мин.) до **IV**, выход 88,5%, т. пл. 239—241,5° (разл.). 9,5 *г* $AlCl_3$ и 6,25 *г* CH_3COCl в 75 *мл* *симм*-тетрахлорэтана прибавляют (—30°) 8,32 *г* **I** (от —15 до —20°, 10 мин.), разлагают (—40°) 30 *мл* 1 н. HCl и получают **II**, выход 71%, т. пл. 109,7—110,4° (из водн. сп.), **II** кристаллизуется и в другой полиморфной форме, т. пл 91,9—92,7° (формы превращаются друг в друга, если при перекристаллизации одной внести затравку из другой); динитрофенилгидразон **II**, т. пл. 196,4—198,2° (из сп.). К 11,5 *г* KOH в 60 *мл* воды приливают 14,6 *г* Br_2 (10 мин., 0°). К р-ру прибавляют 6,94 *г* **II** в 105 *мл* диоксана (0°, 20 мин., 15—20°, 1,5 часа), разлагают 2 *г* $NaHSO_3$ в 250 *мл* воды и получают **V**, выход 90%, т. пл. 223,5—224,5° (из CH_3COOH при добавлении воды). Из 5,67 *г* **V** и 10,5 *г* **X** в 250 *мл* ацетона (18 час., 15—20°; 4 часа, 0°; 18 час., —10°) получают соли **X** + (—)-**V**, т. пл. 212—216° (разл.), и **X** + (+)-**V**, которые разделяют фракционированной кристаллизацией. Действием 1 н. HCl в эфире на соответствующие соли выделяют (—)-**V**, т. пл. 211,5—213°, $[\alpha]^{24}D - 157°$ (c 0,93; хлф.), и (+)-**V**, т. пл. 212—214°, $[\alpha]^{23}_{D} + 161°$ (c 0,943; хлф.). 98 *мг* (+)-**V** декарбоксилируют кипячением с 0,1 *г* Cu в 2 *мл* хинолина (1,5 часа) и получают после хроматографирования на Al_2O_3 **I**, выход 49%, т. пл. 281—284° (из CH_3COOH), $[\alpha]^{25}_{D} - 0,1 \pm 0,5°$ (c 0,716); хлф.). Из 1,33 *г* (—)-**V** получают (1,15 *г* PCl_5 в 5 *мл* C_6H_6) **VI**, который в 30 *мл* ацетона (0°) действием 1,31 *г* NaN_3 в 15 *мл* воды и 10 *мл* ацетона (20 мин., 15—20°) превращают в **VII**, выход 1,38 *г*. **VII** нагреванием (20 мин.) в толуоле превращают в изоцианат. Последний кипячением (48 час.) с 30 *мл* конц. HCl с последующим подщелачиванием превращают в (—)-**IV**, выход 60%, т. пл. 239—241,5° (разл.; из гексана), $[\alpha]^{24}D - 71,5°$ (c 0,845; хлф.). Из 35 *мг* (—)-**IV** нагреванием (1 час, $\sim 100°$) с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* пиридина получают (—)-4-ацетамидо-

(2,2)-парациклофан ((—)-**XIV**), т. пл. 208—210° (из бзл.-пентана), $[\alpha]^{22}D$ — 177° (0,31; хлф.). (±)-**IV** получают из (±)-**V**. Из 25 *мг* (±)-**IV** получают 22 *мг* (±)-**XIV**, т. пл. 206,7—207,6°. 300 *мг* **IV** в 5 *мл* конц. HCl диазотируют 97,5 *мг* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды (5 мин., 0°), обрабатывают 0,4 *г* Cu_2Cl_2 в 5 *мл* конц. HCl (15—20°, 3 часа; ∼ 100°, 0,5 часа) и получают после хроматографирования на Al_2O_3 **VIII**, выход 27%, т. пл. 160—162° (из водн. сп.). К соли диазония из 108 *мг* **IV** прибавляют 2,7 *г* H_3PO_2 (0°, ∼12 час.), причем получают **VIII**, выход 20%, и **IX**, выход 22%, т. пл. 225—229° (из водн. сп.). 204 *мг* **I** в 20 *мл* CH_3COOH восстанавливают (1 *г* Pt, 24 часа) до **XI**, выход 64%, т. пл. 113,5—114,2°; в УФ-спектре отсутствует поглощение выше 215 *мμ*; в ИК-спектре отсутствует поглощение в области 6 *μ* (C = C). При восстановлении 428 *мг* **I** в 50 *мл* этилацетата и 25 *мл* CH_3COOH (0,2 *г* PtO_2, 12 час., поглощение 4 молей H_2) получают после хроматографирования на Al_2O_3 **XII**, выход 91%, т. пл. 94—97°. Попытка озонировать **XII** привела к полимеру. $KMnO_4$ не окисляет **XII**. Приведены ИК-спектры **II**, **III**, **IV**. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 68283. Н. В.

74759. Радикальные реакции. Имото (ラジカル反應. 井本稔), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 6, 60—62 (япон.) Обзор. М. В.

74760. Некоторые вопросы реакционной способности и строения при реакциях свободных радикалов в газообразной фазе. Такэдзаки (氣相遊離基反應における構造と反應性に關する二，三の事實．竹崎嘉眞)，化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 6, 62—75 (япон.) Обзор. Библ. 35 назв. М. В.

74761. Сродство хинонов к метилу. Рембаум, Шварц (Methyl affinities of quinones. Rembaum A., Szwarc M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4468—4472 (англ.)

Исследовано влияние строения хинонов (**I**) на скорость присоединения $CH_3\cdot$ к связи C = C. Радикал $CH_3\cdot$ образовывался при разложении перекиси ацетила. При 65° в р-ре $C_6H_5CH_3$ измерены *V* — относительные скорости присоединения по изменению отношения CH_4/CO_2 при введении **I** вследствие конкуренции р-ций: $CH_3 + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2\cdot$ и $CH_3 + \mathbf{I} \rightarrow CH_3\cdot\mathbf{I}$. Скорость присоединения к C_6H_6 принята за единицу; *V* для *н*-бензохинона равна 15200; 2-метилбензохинона 10400; 2,5-диметилбензохинона 6500; 2,3,5,6-тетраметилбензохинона 790; 2-метоксибензохинона 8000; 2-хлорбензохинона 27000; 2,5-дихлорбензохинона 39200; 2,6-дихлорбензохинона 38400; хлоранила 300; 1,4-нафтохинона 4900; 2-метил-1,4-нафтохинона 3400; 2,7-диметил-1,4-нафтохинона 4100; 2,3-диметил-1,4-нафтохинона 550; 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона 90; 1,2-нафтохинона 3400; фенантрахинона 700; 2-*трет*-бутилантрахинона 90. Из приведенных данных делаются выводы, что реакционная способность хинонов возрастает с увеличением «олефинового» характера C=C связи хинона и снижается с введением больших групп или атомов, экранирующих связь C=C. Сопоставлением реакционной способности **I** с $CH_3\cdot$ и $C_6H_5CH{=}CH$. Найдено, что последний в 2,2 раза менее активен, чем CH_3. В. А.

74762. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть XII. Радикальные и электрофильные реакции присоединения к фторолефинам. Хасельдин, Осборн (Addition of free radicals to unsaturated systems. Part XII. Free-radical and electrophilic attack on fluoro-olefins. Haszeldine R. N., Osborne J. E.), J. Chem. Soc., 1956, Jan, 61—71 (англ.)

Установлено, что скорость электрофильной р-ции присоединения JCl, HCl и HBr к фторолефинам падает в ряду 1,1-дифторэтилен (**I**) > трифторхлорэтилен (**II**) > перфторциклобутен (**III**) > перфторциклогексен (**IV**) > перфторбутен-2 (**V**). Скорость радикальной р-ции присоединения HBr, BrCl и CF_3J к фторолефинам уменьшается в ряду **I** > перфторэтилен (**VI**) > 1,1-дифтор-2-хлорэтилен (**VII**) > **II** > перфторэтилен (**VIII**) > **V** > **III** > **IV**. Эти данные показывают, что замена винильного водорода на F или перфторалкильную группу затрудняет радикальную атаку двойной связи, что объясняется электроноакцепторными свойствами фтора. При р-ции **I** с HBr, HJ или JCl в темноте при 20° образуются соответственно 1,1-дифтор-1-бромэтан (**IX**), 1,1-дифтор-1-иодэтан (**X**) и 1-хлор-1,1-дифтор-2-иодэтан (**XI**), что указывает на ионный характер р-ции и на направление поляризации $C^{\delta+}F_2{=}C^{\delta-}H_2$. **VII** присоединяет HJ значительно медленнее, чем **I**, образуя 2-хлор-1,1-дифтор-1-иодэтан (**XII**), откуда следует, что **VII** поляризуется по схеме $C^{\delta+}F_2 = C^{\delta-}HCl$. В темноте **III**, **IV** и **V** не реагируют с HBr даже при 200°. Р-ция **V** с JCl приводит к 2,3-дихлороктафторбутану (**XIII**). **IV** дает с JCl главным образом 1,2-дихлордекафторциклогексан (**XIV**) и немного 1-хлор-2-иоддекафторциклогексана (**XV**), в то время как **III** образует в основном 1-хлор-2-иодгексафторциклобутан (**XVI**). Строение **XV** и **XVI** доказано их фотохим. хлорированием в **XIV** и 1,2-дихлоргексафторциклобутан (**XVII**). **XVI** и **XVII** дают при р-ции с $LiAlH_4$ 1,1,2,2,3,4-гексафторциклобутан (**XVIII**). Радикальная р-ция присоединения HBr к **I** при УФ-облучении (λ>2200 А) приводит к 2-бром-1,1-дифторэтану (**XIX**), в то время как при λ>3000 А образуются, примерно, одинаковые кол-ва **IX** и **XIX**, откуда следует, что при этих условиях радикальные и ионные р-ции идут с одинаковой скоростью. **V** при фотохим. р-ции с HBr дает смесь 2-бром-1,1,1,2,3,4,4,-октафторбутана (**XX**) и 2,3-дибромоктафторбутана (**XXI**), образование которого объясняется фотолизом **XX** с выделением свободного Br_2. Фотохим. хлорирование **V** идет быстрее, чем бромирование. При присоединении CF_3J к **V** образуется октафтор-2-иод-3-трифторметилбутан (**XXII**). В перечисленных р-циях **V** более инертен, чем перфторбутен-1 и **VIII**. **III** реагирует с HBr еще медленнее, чем **V**, образуя 1-бром-1,2,2,3,3,4-гексафторциклобутан (**XXIII**), строение которого доказано а) фотохим. бромированием **XXIII** в 1,2-дибромгексафторциклобутан (**XXIV**) и дебромированием последнего в **III**, б) восстановлением **XXIII** или **XXIV** с $LiAlH_4$ до **XVIII** и превращением последнего при обработке водн. KOH в 2,3,3,4,4-пентафторциклобутен (**XXV**). Бромирование или хлорирование **III** при УФ-облучении приводит к **XXIV** или соответствующему дихлорпроизводному. Бромирование или хлорирование **III** при УФ-облучении приводит к **XXIV** или **XVII**, превращающихся при восстановлении $LiAlH_4$ в **XVIII**. Структура **XVIII** установлена окислением его $KMnO_4$ в перфторянтарную к-ту (**XXVI**) (вероятно, через промежуточное образование **XXV**). **III** медленно присоединяет CF_3J образуя гексафтор-1-иод-2-трифторметилциклобутан (**XXVII**), восстанавливающийся $LiAlH_4$ до 1-трифторметил-1,2,2,3,3,4-гексафторциклобутана (**XXVIII**). Последний с водн. KOH дает пентафторм-1-трифторетилциклобутен (**XXIX**), образующий при окислении щел. $KMnO_4$ **XXVI** и CHF_3. **IV** не реагирует с HBr в условиях УФ-облучения, но присоединяет Br_2 и Cl_2 с образованием 1,2-дибромдекафторциклогексана (**XXX**) и **XIV**, превращающихся при действии Zn в спирте в **IV**. Присоединение CF_3J к **IV** приводит к 1-иод-2-трифторметилдекафторциклогексану (**XXXI**), образующему при фотохим. бромировании и хлорировании соответствующие 1-бром- (**XXXII**) и 1-хлораналоги (**XXXIII**). Побочным продуктом при получении **XXXI** является перфтор-1,2-ди-(трифторметил)-циклогексан (**XXXIV**). Образование **XXXIV** представляет собой первый известный случай присоединения двух CF_3-радикалов к двойной связи. Восстановление **XXXI** посредством $LiAlH_4$ и обработка продукта восстановления (**XXXV**) водн. KOH приводит к нонафтор-1-трифторметилциклогексену (**XXXVI**). Последняя р-ция показывает, что третичные F-атомы отщепляются в щел. условиях легче, чем вторичные. При окислении **XXXVI** посредст-

вом щел. $KMnO_4$ получена перфторадипиновая к-та. Легкость замены Cl, Br или J на H в полифторциклобутанах и -гексанах под влиянием $LiAlH_4$ авторы объясняют меньшей (по сравнению со фторалканами) экранизацией атомами фтора. Роль эфира сводится к образованию комплекса $RX \cdot O(C_2H_5)_2$. При пиролизе K-соли перфторпентановой к-ты (**XXXVII**, к-та) образуется смесь **V** и перфторбутена-1 (**XXXVIII**) в соотношении 48 : 43. Примерно в таком же соотношении (47 : 45) **V** и **XXXVIII** образуются при пиролизе смеси (1 : 1) K- и Na-солей **XXXVII**, в то время как пиролиз чистой Na-соли **XXXVII** приводит только к **V**. Поскольку KF не вызывает изомеризации **XXXVIII** в **V**, из приведенных данных следует, что фторкарбанионная перегруппировка катализируется только K, но не Na. 1,7 *г* **I** и 6 *г* HJ (20°, 6 дней в темноте или —30°, 2 часа, в присутствии J_2) дают **X**, выход 98% (при всех р-циях присоединения выход указан в расчете на прореагировавший олефин), т. кип. 45°, $n^{19}D$ 1,4183. Аналогично 1,71 *г* **I** и 2,28 *г* HJ (20°, 95 час.) образуют **IX**, выход 100%, т. кип. 14,4°. При УФ-облучении (1,2 часа) смеси 0,68 *г* **I** и 0,90 *г* HBr получают **XIX**, выход 85%, т. кип. 56,5—57,0°, наряду с небольшим кол-вом **IX**. 1,11 *г* **I** и 2,1 *г* JCl (20°, 4 дня в темноте) дают **XI**, выход 74%, т. кип. 97,5°, $n^{20}D$ 1,465. Из 3,11 *г* **VII** и 2,3 *г* HJ (20°, 6 дней) получают 0,72 *г* **XII**, т. кип. 101°, $n^{15}D$ 1,468, превращающегося при действии Zn в спирте (20°, 19 час.) в **I**, выход 80%. УФ-облучение 2,8 *г* **IV** и избытка Cl_2 (50°, 25 час.) приводит к **XIV**, выход 81%, т. кип. 109°, т. пл. 37°. Аналогично (или в темноте при 80°) из 2,9 *г* **IV** и 20%-ного избытка Br_2 синтезируют **XXX**, выход 83% (возвращается 1 *г* **IV**), т. кип. 39°, т. пл. 30—32°. При нагревании **IV** (3,0—5,5 *г*) с JCl (2,2—4,7 *г*) в запаянной ампуле (50—205°) получают 1-хлор-2-иоддекафторциклогексан (**XL**), выход **I** 3%, т. кип. 142°. Хлорирование **XL** (4 дня в темноте, 24 часа при УФ-облучении) приводит к **XIV**, выход 78%. 4,2 *г* **IV** и CF_3J (100%-ный избыток) дают при УФ-облучении (3 недели) 44% неизмененного **IV**, **XXXI**, выход 68%, т. кип. 132°, и **XXXIV**, выход 11%, т. кип. 101—102°. 4,1 *г* **XXXI** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (20°, 1 час; кипячение 1 час) до **XXXV**, выход 62%, т. кип. 86°, образующий при нагревании (запаянная ампула, 85°, 3 часа) с 1,5 *г* KOH и 3 *мл* воды **XXXVI**, выход 78%, т. кип. 75°. При облучении (48 час.); в присутствии 10%-ного избытка Cl_2 2,1 *г* **XXXV** превращаются в **XXXIII**, выход 78%, т. кип. 103°, образующегося также с выходом 85% при фотохим. хлорировании (3 дня) 1,5 *г* **XXXI**. Аналогично (2 дня в темноте, 2 дня при УФ-облучении) из 2,7 *г* **XXXI** и 20%-ного избытка Br_2 получают **XXXII**, выход 78%, т. кип. 115°. 1 *г* **XXXVI** при облучении (80°, 4 дня) с 10%-ным избытком Cl_2 дает 1,2-дихлорнонафтор-1-трифторметилциклогексан, выход 65%, т. кип. 130°. Аналогично при бромировании **XXXVI** получают 1,2-дибромнонафтор-1-трифторметилциклогексан, выход 57%, т. кип. 160°. При УФ-облучении (51 час. в кварцевой ампуле) 1,72 *г* **V** и 0,73 *г* HBr дают **XX** выход 60%, т. кип. 53—54°, $n^{17}D$ 1,307, и **XXI**, выход 40%, т. кип. 96°, $n^{18}D$ 1,354. При нагревании 1,93 *г* **V** и 3,1 *г* JCl (200°, 16 час.) выделяют 70% неизмененного **V** и **XIII**, выход 90%, т. кип. 60—60,5°. При облучении (14 дней в кварцевой ампуле) смеси 2,6 *г* **V** и 5,1 *г* CF_3J получают неизмененный **V** (23%), и **XXII**, выход 79%, т. кип. 85—86,5°. При нагревании 2,62 *г* **III** и 5,5 *г* JCl (140°, 2 дня и 170°, 3 дня) возвращается 1,73 *г* **III** и образуются **XVI**, выход 0,95 *г*, т. кип. 99—100°, $n^{15}D$ 1,4059, и **XVII**, выход 0,3 *г*, т. кип. 59°. При облучении (3 дня) 3,8 *г* **III** и 2,5 *г* HBr дают **XXIII**, выход 33%, т. кип. 96°, $n^{20}D$ 1,389. При р-ции **III** с 10%-ным избытком Cl_2 или Br_2 (облучение 1 день) возвращается 21—24% **III** и образуются соответственно **XVII**, выход 71%, и **XXIV**, выход 65%. Облучение 3,6 *г* **III** с 100%-ным избытком CF_3J (25 дней) приводит к **XXVII**, выход 67% (возвращается 30% **III**), т. кип. 85—87°. 4,9 *г* **XVI** восстанавливают $LiAlH_4$ (2 *г*) в эфире (кипячение 2 часа) до **XVIII**, выход 51%, т. кип. 27°. Аналогично, но в диоксане, 5,9 *г* **XXVII** превращают в **XXVIII**, выход 79%, т. кип. 36°, образующий при встряхивании (5 час.) с 4 *г* KOH и 4 *мл* воды **XXIX**, выход 83%, т. кип. 24°. Хлорирование 1,1 *г* **XXIX** (облучение 24 часа) приводит к 1,2-дихлорпентафтор-1-трифторметилциклобутану, выход 91%, т. кип. 80°. Часть XI см. РЖХим, 1956, 71772. Л. Б.

74763. **Механизм реакции самоокисления и его ингибирования.** **О т а** (自働酸化と酸化防止の反應機構 ·太田暢人), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 11, 501—508 (япон.)
Обзор. Библ. 30 назв. М. В.

74764. **Аутоокисление и антиоксиданты.** **И м о т о, О к а в а р а** (自働酸化と酸化防止劑 ·井本英二, 大河原信), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 6, 75—83 (япон.)
Обзор. Библ. 34 назв. М. В.

74765. **Основы окисления органических соединений в кислом растворе.** **Л е в и т т** (The common basis of organic oxidations in acidic solution. L e v i t t L e o n a r d S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 10, 1297—1310 (англ.)
Дана теория окисления органич. в-в в кислой полярной среде, объясняющая механизм окисления как частный случай кислотно-основного (по Льюису) процесса. Согласно предлагаемой теории в начале идет образование комплекса, в котором электроотрицательный атом органич. молекулы играет роль основания Льюиса, а окислитель $(\ddot{A}:)^+$ является типичной к-той Льюиса. Поэтому первоначальная атака окисляемой молекулы должна происходить в месте наибольшей электронной плотности, напр., в RCH_2OH местом атаки явится O атом; в RSH, R_2S, R_3N и C_6H_5J центрами электроотрицательности будут S, N, J, при этом образуются соответственно RCHO, RSSR, RSO, R_3NO, C_6H_5JO. Окисляющая частица, непосредственно участвующая в элементарном акте окисления, должна быть или положительным ионом, или нейтр. молекулой, имеющей относительно положительно заряженный атом: HO^+, NO_2^+, NO^+, Cl^+, Br^+, SO_3H^+, $N^{\delta+}O^{\delta-}$, $Cl^{\delta+}—O^{\delta-}H$, $Br^{\delta+}—Br^{\delta-}$, $RC(O)—O^{\delta-}—O^{\delta+}H$ и т. п., чтобы быть способной присоединиться к электроотрицательному центру. Окислитель соединяется координационной связью с окисляемым атомом, делая последний положительно заряженным. Затем положительный заряд или отделяется в виде положительного иона, или соединяется с анионом. Окисляющая частица, оттягивая электронную пару координационной связи, приводит к образованию переходного состояния, в котором вновь образующийся у окисляемой молекулы положительный заряд удаляется аналогично первому. Для окисления вторичных спиртов предлагается схема (1), где A^+— окислитель. В качестве примеров даются схемы

$$R_2CH{:}\ddot{\underset{..}{O}}{:}H \xrightarrow{\ddot{\underset{..}{A}}{:}^+} H^+ + R_2CH{:}\ddot{\underset{..}{O}}{:}A \rightarrow {:}\ddot{\underset{..}{A}}{:}^- + \underset{R}{RCH}{:}\ddot{\underset{..}{O}}{:}^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH{::}\ddot{\underset{..}{O}} + R^+ \xrightarrow{H_2O} H^+ + ROH \quad (1)$$

окисления меркаптанов действием $H_2S_2O_8$, сульфидов с H_2O_2, третичных аминов и арилиодидов с органич. перкислотами, сульфидов и сульфоксидов с $H_2S_2O_8$, формальдегида с HOCl, олефинов с H_2CrO_4, альдегидов, третичных спиртов; окислительного расщепления кетонов; декарбоксилирования к-т окислением; перегруппировки Вагнера — Меервейна при окислении циклооктатетраена и камфена. Библ. 70 назв. В. А.

74766. **Подвижность водорода в некоторых кремнийорганических соединениях.** **Х а с к и н И. Г.**, Ж. общ. химии, 1953, **23**, № 1, 32—37

Показано отсутствие водородного обмена (ВО) в $HSi(C_2H_5)_3$, $HSi(C_6H_5)_3$ и $HSi(OC_2H_5)_3$ с D_2O, C_2H_5OD и $DN(C_2H_5)_2$ при 18—118° в течение 12—335 час. с катализаторами H_2SO_4, $KHSO_4$, CH_3COONa, KOH. Этим подтверждена на примере связи Si—H теория ВО изотопов, предложенная А. И. Бродским, по которой легкий обмен водорода происходит лишь при наличии свободной электронной пары у атома, несущего обменивающийся водород (чего нет у Si). Препятствует ВО и то, что для связи $Si^{\delta+}$—$H^{\delta-}$ электрофильный обмен маловероятен, зато типичны р-ции нуклеофильного замещения. Так, при нагревании $(C_2H_5O)_3SiH$ в запаянной трубке при 100° в течение 125 час. даже с таким слабым основанием, как C_2H_5OH, образуется примерно 50% $(C_2H_5O)_4Si$ с одновременным выделением водорода. В. Ф.

74767. Стерический эффект в реакции иодистого калия с α-хлоркетонами. Фиренс (Effet stérique dans la réaction de l'iodure de potassium sur les α-chlorocétones. Fierens P. J. C.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 11—12, 772—779 (франц.; рез. англ.)

Проведено кинетич. исследование действия KJ на $CH_3COCHClCH_3$ (**I**), $CH_3COCHClC_2H_5$ (**II**), $CH_3COCHClCH(CH_3)_2$ (**III**) и на $CH_3COCHClC(CH_3)_3$ (**IV**) с целью выяснения влияния стерич. фактора на скорость замещения Cl-атома ионом J^-. Измерения проводились с помощью кондуктометрич. метода (в безводн. ацетоне); константы ур-ния 2-го порядка k_2 (*л моль⁻¹ сек⁻¹*) при 25°, E *ккал/моль*, logPZ составляют последовательно: **I** $1{,}83 \cdot 10^{-3}$, 19,24, 11,37; **II** $1{,}12 \cdot 10^{-3}$, 18,30, 10,47; **III** $1{,}05 \cdot 10^{-5}$, 20,49, 10,03; **IV** $1{,}98 \cdot 10^{-8}$, 23,75, 9,72. Быстрое падение скорости р-ции с увеличением веса хлорированного радикала автор объясяет параллельным ростом пространственного влияния радикала на реакционную способность Cl-атома. Порядок величины этого влияния аналогичен порядку, наблюденному ранее для S_N 2-р-ции иона этилата с алифатич. бромидами типа RCH_2Br (Dostrovsky J., Hughes E. D., J. Chem. Soc., 1946, 157). К р-ру 1 моля CH_3COCH_2R в равном объеме кипящего безводн. эфира, встряхивая, прибавляют по каплям 1 моль SO_2Cl_2, кипятят 1—2 часа, промывают водой и получают смеси хлорированных продуктов, из которых фракционированной разгонкой выделяют $CH_3COCHClR$ (перечисляются т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразонов в °С): **I**, 115,3—115,45/760, 1,4219, 1,0554, 106—107; **II** 136,0/760, 1,4290, 1,0298, 78—79; **III**, 41,1/12, 1,4324, 1,0030, 114,5—115,5; **IV** 44,6—44,8/10, 1,4375, 0,9856, 103,5—105. Структура впервые синтезированных **III** и **IV** доказана гидрированием в р-ре CH_3OH над скелетным Ni-катализатором при обычном давлении до поглощения 1 моля H_2, причем получены соответственно 4-метилпентанон-2 и 4,4-диметилпентанон-2. В. А.

74768. Стереохимия реакции галоидных алкилов с азотистокислым серебром. Корнблум, Фишбейн, Смайли (The stereochemistry of the reaction of alkyl halides with silver nitrite. Kornblum Nathan, Fishbein Leon, Smiley Robert A.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6261—6266 (англ.)

Показано, что утверждение о сохранении конфигурации при р-ции 2-бромооктана (**I**) с $AgNO_2$ (Eistert B., «Chemismus und Konstitution», Stuttgart, 1948, 301) неверно. В действительности взаимодействие оптически деятельного **I** с $AgNO_2$ приводит к 2-нитрооктану (**II**) и 2-октилнитриту (**III**) с обращенной конфигурацией. Отношение конфигурации **I** и **III** может быть установлено сравнением оптич. вращения **I**, **III** и их производных, так как известно, что в ряду галоидных алкилов, спиртов, алкилнитритов и аминосоединений аналоги с одинаковым знаком вращения имеют одинаковую конфигурацию. Конфигурация **II** установлена восстановлением его до оптически деятельного 2-аминооктана (**IV**) (см. след. реф.) Степень рацемизации при р-ции **I** с $AgNO_2$ точно не может быть установлена, так как неизвестно значение α оптически чистого **I**. Учитывая общую рацемизацию при последовательных р-циях ROH→ **I**→**III**, можно принять, что рацемизация при превращении **I** в **III** не превышает 5—10%. Однако вероятно, что эта рацемизация вызвана побочными процессами и что превращение **I**→**III** сопровождается 100%-ным обращением конфигурации. (—)-2-иодоктан (**VI**) реагирует с $AgNO_2$ аналогично **I**, образуя (+)-**II** (общая рацемизация при превращениях ROH→**VI**→**II** не менее 12%). В отличие от **I** и **VI** α-фенилэтилхлорид (**VII**) дает с $AgNO_2$ α-фенилэтилнитрит (**VIII**) с конфигурацией исходного **VII** и α-фенилнитроэтан (**IX**) с обращенной конфигурацией. Проведением последовательности р-ций: α-фенилэтанол (**X**)→ →**VII**→**VIII** [или **X**→**IX**→ α-фенилэтиламин] показано, что р-ция **VII** с $AgNO_2$ сопровождается значительной рацемизацией. Л. Б.

74769. Восстановление оптически деятельных 2-нитрооктана и α-фенилнитроэтана. Корнблум, Фишбейн (The reduction of optically active 2-nitrooctane and α-phenylnitroethane. Kornblum Nathan, Fishbein Leon), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6266—6269 (англ.)

Оптически деятельный 2-нитрооктан (**I**) восстанавливается под влиянием Fe-порошка до оптически активного 2-аминооктана (**II**). Эта р-ция сопровождается рацемизацией менее чем на 18%, в то время как восстановление **I** $LiAlH_4$ приводит только к рацемич. **II**. Гидрирование **I** с PtO_2 в абс. спирте сопровождается рацемизацией на 97%, причем опыты по неполному гидрированию **I** показывают, что **I** теряет свою активность на 99% еще до восстановления. Рацемизация **I** объясняется тем, что р-р становится щелочным вследствие восстановления PtO_2 до Pt и образования **II** (показано, что **I** легко рацемизуется в присутствии **II**). Этим объясняется также, что гидрирование **I** с PtO_2 в CH_3COOH сопровождается рацемизацией всего лишь на 28%. **I** получался из оптически деятельного октанола-2 (**III**) и данные о степени рацемизации относятся ко всему процессу ROH → RBr → RNO_2 → RNH_2. Полученные данные показывают, что восстановление нитросоединений Fe в CH_3COOH не проходит через стадию промежуточного симметричного производного. Выводы о конфигурации бициклич. терпенов, полученные при гидрировании вторичных нитросоединений над PtO_2 (Alder K. и др., Ber., 1938, **71**, 2455; Noyce D. S., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 20; van Tamelen E. E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2616), становятся сомнительными. Образование рацемич. **II** при обработке **I** $LiAlH_4$ показывает, что известное положение о том, что при восстановлении $LiAlH_4$ асимметричные центры не затрагиваются, неприменимо во всех случаях. Вероятно рацемизация при восстановлении **I** $LiAlH_4$ объясняется образованием соли **I**. Образование азосоединений при восстановлении $LiAlH_4$ ароматич. нитросоединений, возможно, объясняется тем, что последние не способны образовать соли. Гидрирование (+)-α-фенилнитроэтана с PtO_2 в CH_3COOH до α-фенилэтиламина (**IV**) сопровождается рацемизацией не более чем на 56%. Поскольку процент рацемизации рассчитан на трехстадийный процесс RCl → RNO_2 → RNH_2, можно предположить, что на стадии восстановления рацемизация происходит не менее, чем на 20%. (—)-**II**, т. кип. 60—61°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4240, [α] D^{27}—3,81°, охарактеризван в виде бензамида, т. пл. 101—102° (из циклогексана) (т. пл. рацемич. **II** 74—75°); **IV**, т. кип. 71—72°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5269, $\alpha^{27}D$+ + 6,50°, бензамид, т. пл. 124—125° (из сп. и петр. эф.). При кипячении 1 *г* рацемич. **II** и 1,65 *г* антральдегида в спирте (10 мин.) получают шиффово основание, выход 83%, т. пл. 61—62°. Л. Б.

74770. Влияние γ-метильных заместителей на скорость бимолекулярных реакций отщепления и замещения галоидных алкилов. Шайнер, Боскин, Смит (The effects of γ-methyl substitution on the rates of the bimolecular displacement and elimination reactions of

alkyl halides. Shiner V. J., Jr, Boskin M. J., Smith M. L.,), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 21, 5525—5528 (англ.)

Определены константы скорости р-ций замещения и отщепления и выход олефинов при взаимодействии 4-метил-2-бромпентана (**I**) и 4,4-диметил-2-бромпентана (**II**) с 1 н. C_2H_5ONa в абс. спирте. Состав смеси определялся ИК-спектрометрически. Смесь олефинов из **II** содержит 21 ± ± 1% 4,4-диметилпентена-1 (**III**), 79 ± 1% *цис*-(**IV**) и *транс*-(**V**)-4,4,-диметилпентенов-2 (из которых не более 2% **IV**). Смесь олефинов, образующаяся из **I**, содержит в основном *транс*-4-метилпентен-2 (**VI**), 49 ± 2% 4-метилпентена-1 (**VII**) и менее 4% *цис*-4-метилпентена-2 (**VIII**). Показано, что **III** и **VII** в условиях р-ции не изомеризуются. Рассчитаны следующие значения констант скоростей р-ции (при 25°) (указаны бромистый алкил, *k* р-ции S_N2, *k* р-ции E2 с образованием 2-алкена, *k* р-ции E2 с образованием 1-алкена): **I**, 1,27 1,15, 1,27; **II**, 1,17, 0,92, 0,24; $(CH_3)_2CHBr$ 1,06, 0,94, 0,94. Сравнением этих значений с данными, полученными ранее для 2-бромбутана (**IX**) и 2-бромпентана (**X**) (Dhar и др., J. Chem. Soc., 1948, 2058), показано, что скорость р-ции S_N2 падает по мере увеличения числа γ-CH_3-групп. Энергия активации примерно одинакова для **I**, **IX** и **X** и резко возрастает лишь в случае **II**, так как у первых трех соединений возможны конформации, при которых γ-CH_3-группы не вступают в стерич. взаимодействие с реагентом. Полученные данные для р-ции образования 2-алкенов подтверждают гипотезу Ингольда о прямой зависимости скорости образования олефина от числа C—H-связей, находящихся в состоянии гиперконъюгации с вновь образующейся двойной связью (указаны галоидный алкил, число сверхсопряженных C—H-связей, *k*/H, где H — число H-атомов, участвующих в р-ции): $(CH_3)_2CHBr$, 3, 0,31; **IX**, 6, 1,41; **X**, 5, 0,94; **I**, 4, 0,57; **II**, 3, 0,46. При образовании 1-алкенов из **I**, **II**, **IX** и **X** *k*/H однако меняется несмотря на постоянство числа сверхсопряженных C—H-связей. Кислотная дегидратация 4,4-диметилпентанола-2 (**XI**) приводит к смеси олефинов, содержащей 85 ± 1% **IV** + **V** (в том числе не более 2% **IV**). Аналогично 4-метилпентанол-1 (**XII**) дает смесь 60 ± 5% **IV**, 26 ± 5% **VIII** и 14 ± 5% **VII**. Восстановлением 4,4-диметилпентанола-2 $LiAlH_4$ получен **XI**, выход 62%, т. кип. 137—138°/751 *мм*, $n^{25}D$ 1,4168. Добавлением избытка HBr (газа) на **XI** при 60° синтезирован **II**, выход 24,9 *г*, т. кип. 59,3—59,8°/33 *мм*, $n^{25}D$ 1,4439. Р-цией Гриньяра из 137 *г* изобутилбромида и 50 *г* CH_3CHO получен **XII**, выход 41 *г*, т. кип. 132°, превращающийся при действии HBr в **I**, выход 45 *г*, т. кип. 33°. Взаимодействием 5 молей *трет*-C_4H_9MgCl и 605 *г* $CH_2 = CHCH_2Br$ синтезирован **III**, выход 105 *г*, т. кип. 71,0—71,8°/755 *мм*, $n^{26}D$ 1,3902, т. зам. —137,62—(—137,70°). Аналогично из *изо*-C_3H_7MgBr получен **VII**. Л. Б.

74771. Замещение положительного галоида в три-(*n*-нитрофенил)-метилгалогенидах. Хоторн (The displacement of positive halogen from tri-(*p*-nitrophenyl)-methyl halides. Hawthorne M. Frederick), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5739—5740 (англ.)

Найдено, что при действии на три-(*n*-нитрофенил)-метилнитрат (**I**) иод-иона образуется три-(*n*-нитрофенил)-метилрадикал (ТР) (зеленый) и йод. Предполагались два пути образования ТР: а) вследствие нуклеофильной атаки J^- на «положительный» йод в образующемся три-(*n*-нитрофенил)-метилиодиде (**II**) и последующем окислении органич. аниона йодом (ур-ние 1), или б) вследствие нуклеофильной атаки J^- на углерод в **I** и последующем гомолитич. распаде **II** (ур-ние 2): $R_3CONO_2 + J^- \rightarrow R_3CJ + NO_3^-$; $R_3CJ + J^- \rightarrow R_3C^- + J_2 \rightarrow R_3C\cdot + J\cdot + J^-$ (1); $R_3CJ \rightarrow R_3C\cdot + J\cdot$ (2) (где R — *n*-нитрофенил). Для того, чтобы установить, проходит ли р-ция по пути (1) или (2), ее проводили в среде $CH_3COOH — CH_2Cl_2$, в которой ион R_3C^- должен немедленно превращаться в углеводород, присоединяя протон из CH_3COOH. Оказалось, что при взаимодействии (1 час) 0,0044 моля **I** и 3,50 *г* NaJ в смеси $CH_3COOH + CH_2Cl_2$ (1:1) получается 0,0026 моля три-(*n*-нитрофенил)-метана (т. пл. 210—212°), 0,00065 моля три-(*n*-нитрофенил)-карбинола (т. пл. 180—183°) и лишь малые кол-ва ТР (0,38 *г* перекиси, т. пл. 212—214°). При действии J^- на бромистый три-(*n*-нитрофенил)-метан в тех же условиях ТР не образуется, а получаются углеводород и карбинол. Контрольным опытом показано, что J^- не восстанавливает ТР в метидный анион. Таким образом, р-ция проходит по ур-нию (1). З. П.

74772. Влияние заместителей и α, β-ненасыщенности на щелочной гидролиз α, β-ненасыщенных алифатических эфиров. Халонен (The effect of substituents and α, β-unsaturation on the alkaline hydrolysis of α, β-unsaturated aliphatic esters. Halonen Eero A.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 9, 1492—1497 (англ.)

Измерена скорость щел. гидролиза этиловых эфиров пропиоловой (**I**), тетроловой (**II**) и *трет*-бутилпропиоловой (**III**) к-т в водн. р-рах ацетона (**IV**) в интервале от 0 до 40°. Значения констант скорости (*k*) при повышении конц-ии **IV** снижаются. Параметры ур-ния Аррениуса (*E ккал/моль*, lg A) изменяются в пределах соответственно 1500 и 1,2 ед. и проходят через минимум при конц-ии **IV** 20%. В р-ре, содержащем 50% **IV**, значения lg A и *E* составляют **I** 8,45, 11360; **II** 7,87, 12030; **III** 7,92, 12590. Снижение значений *k* в ряду **I**, **II**, **III** объясняется нарастанием сверхсопряжения в том же ряду. Полученные значения *k*, *E* и lg A в случае гидролиза **I** и **II** в воде при 25° сравнены с соответствующими данными для гидролиза ди- и моноэтиловых эфиров ацетилендикарбоновой к-ты (РЖХим, 1955, 23297) и гидролиза эфиров типа $RCH = CHCOOC_2H_5$ (Skrabal, Stockmair, Monatsh. chem., 1933, **63**, 244) и $RCH_2CH_2COOC_2H_5$ (РЖХим, 1955, 15970), где R = H, CH_3, $COOC_2H_5$, COO^-. Значения lg *k* в случае *транс*-эфиров при R = COO^- и $COOC_2H_5$ линейно возрастают с увеличением порядка связи. При всех остальных значениях R при переходе от предельных к олефиновым эфирам lg *k* мало изменяется (R = H, *цис*-$COOC_2H_5$) или несколько падает (R = *цис*-COO^-, *цис*- и *транс*-CH_3), при переходе от олефиновых к ацетиленовым эфирам значения lg *k* резко возрастают. Разности между lg *k* для предельных эфиров при различных значениях R меньше, чем в случае олефиновых и ацетиленовых эфиров. Полученные данные объяснены на основе учета конъюгационных и гиперконъюгационных эффектов, повышающих *E*, и отрицательных индукционных эффектов, увеличивающих скорость гидролиза. И. М.

74773. Константы ионизации и скорость этерификации замещенных фенилпропиоловых кислот. Ньюман, Меррилл (Ionization constants and rates of esterification of substituted phenylpropiolic acids. Newman Melvin S., Merrill Stewart H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5552—5554 (англ.)

Определены константы ионизации фенилпропиоловой к-ты K_0 и ее *o*-, *м*- и *n*-хлор-, метокси- и нитропроизводных *K* в 35%-ном водн. диоксане при 25° и константы скорости *к* этерификации этих к-т метанолом в присутствии HCl при 25 и 35°. Зависимость lg *k* от lg K/K_0 для мета- и пара-замещ. к-т удовлетворяет ур-нию Хамметта; для орто-замещ. получаются повышенные значения. Сопоставление полученных результатов с данными для замещ. бензойных к-т, показывает, что передача полярных эффектов от заместителя к карбоксилу одинакова для групп $—C_6H_4—$ и $—C_6H_4C{\equiv}C—$. Приведены данные по УФ-спектрам этиловых эфиров исследованных к-т. Г. Б.

74774. Получение и гидролиз некоторых эфиров 2,4,6-трифенил-бензойной кислоты. Часть II. Механизмы гидролиза. Бантон, Коминс, Грехэм, Куэй (Preparation and hydrolysis of some esters of 2,4,6-triphenylbenzoic acid. Part II. The mechanisms of hydrolysis. Bunton C. A., Comyns A. E., Graham J.,

Quayle J. R.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3817—3824 (англ.)

Кинетически и с помощью H_2O^{18} исследован гидролиз метил-(**I**), *трет*-бутил-(**II**), этил-(**III**), *н*-пропил-(**IV**), *изо*-пропил-(**V**), -*изо*-бутил-(**VI**)-2,4,6-трифенилбензоатов в водн. р-рах CH_3OH (**VII**) и диоксана (**VIII**) в интервале 70—130° в нейтр., кислых и щел. условиях. При конц-ии щелочи 0,05 *M*, эфира 0,02 *M* в водн. 95%-ном р-ре **VII** при 118,5° процент превращения за 72 часа составляет: **I** 61, **II** 72, **III** 17, **IV** 6,5, **V** 3, **VI** 6. В кислых и нейтр. водн. р-рах **VII** и **VIII** гидролиз **I**, **III**, **IV**, **V** и **VI** не имеет места, в щел. р-рах скорость гидролиза **I** пропорциональна конц-ии **I** и конц-ии OH^- в первой степени. Опытами с водой, обогащенной H_2O^{18}, установлено, что гидролиз **I** в р-рах **VIII** протекает через расщепление RCO—OR′-связи, в условиях гидролиза наблюдается также обмен между **I** и H_2O^{18}. При повышении конц-ии воды в р-ре **VIII** избыток O^{18} в образующейся при гидролизе 2,4,6-трифенилбензойной к-те (**IX**) снижается, что объясняется частичным протеканием гидролиза **I** по би- или мономолекулярному механизму с разрывом RCOO—R′-связи. В водн. р-рах **VII** гидролиз протекает в основном с расщеплением связи RCOO—R′ и в меньшей степени с разрывом RCO—OR′-связи. Этот факт, а также образование при гидролизе **I** в этих р-рах диметилового эфира объясняется протеканием метанолиза по схеме $RCOO—CH_3+CH_3O^-=RCOO^-+CH_3OCH_3$ наряду с щел. гидролизом, включающим бимолекулярную атаку ацильного углерода ионом OH^-. Скорость гидролиза **II** в щел. и первоначально-нейтр. р-рах подчиняется ур-нию первого порядка, в кислых р-рах скорость р-ции пропорциональна конц-ии к-ты и конц-ии **II** в первой степени. Выделенная **IX** при гидролизе **II** не содержит избытка O^{18}, что указывает на протекание р-ции с разрывом RCOO—R′-связи. Параметры ур-ния Аррениуса (*A*, *E*) для константы гидролиза в нейтр. 70%-ном водн. р-ре **VIII** составляют $3{,}2 \cdot 10^{12}$ $сек^{-1}$, 32,4 *ккал · моль*$^{-1}$, в кислом 95%-ном водн. р-ре **VII** $3{,}7 \cdot 10^{15}$ *моль*$^{-1}$ *л. сек*$^{-1}$. и 29,3 *ккал.моль*$^{-1}$. В водн. р-рах **VII** скорость р-ции в случае **II** возрастает с продолжительностью опыта, что объясняется каталитич. действием **IX**. Предполагается, что лимитирующей р-цию стадией является распад протонированной молекулы **II** на ион CH_3^+ и молекулу **IX**. Повышение конц-ии воды в р-рах **VII** несколько снижает значение константы скорости р-ции **II**, что объясняется снижением конц-ии протонированных молекул эфира и меньшей способностью воды по сравнению с **VII** к сольватации $\overset{+}{C}H_3$-иона. В нейтр. и щел. р-рах **VIII** обмен **IX** или Na-соли **IX** с H_2O^{18} практически не наблюдается, в присутствии 0,7 *M* HCl за 100 дней при 120° обменивается 27% O_2 р-рителя. Для изучения щел. гидролиза в р-рах **VIII** были использованы серебряные сосуды. Кинетика изучалась титрометрич. индикаторным методом (бромтимолбляу) или потенциометрич. с помощью стеклянного электрода. В опытах по обмену непрореагировавший эфир и **IX** удалялись из р-ра при пониженном давлении, **IX** превращали в Ag или Ca-соль и подвергали декарбоксилированию. Выделяющаяся CO_2 подвергалась масс-спектрометрич. анализу. Избыток H_2O^{18} в воде определялся по составу CO_2 после равновесия газа с исследуемым образцом воды. Часть I см. РЖхим, 1956, 57989. И. М.

74775. Индуктивный эффект при раскрытии кольца у окисей этилена. Николс, Ингем (The inductive effect in ethylene oxide ring openings. Nichols Peter L., Jr, Ingham John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6547—6551 (англ.)

Изучено влияние различных заместителей на скорость некатализированного к-той присоединения к окисям этилена SCN^- или H_2O. Были взяты окиси (**I**) $RCH_2\overset{*}{C}HCH_2O$ (кольцо), где R = H (**Ia**), Cl (**Iб**), Br (**Iв**), J (**Iг**), OH (**Iд**), а также $OCH_2CH=CH_2$ (**Iе**), $OCH(CH_3)_2$ (**Iж**), ONO_2 (**Iз**) и CH_3 (**Iи**). Скорости р-ций измерялись по видоизмененному методу Бренстеда (J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 428). Относительные реакционные способности и места присоединения нуклеофильного реагента определялись на основе индуктивных эффектов, которые рассчитаны из распределения зарядов на атомах молекулы. Распределение зарядов на атомах определено методом Смита и Эйринга (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2263, 1952, **74**, 229), исходя из данных о поляризации связей, дипольных моментов и межатомных расстояний для **Iа — д** и для **I** с R = F. Присоединение нуклеофильного реагента к вторичному атому C_* происходит исключительно в нейтр. водн. р-рах, и именно в этом месте перемещение заряда может дать наибольший эффект. Получено было выражение, относящее заряд на C_* (ε_{C_*}) к параметрам, определяющим заряд на этом атоме при различных R ($\varepsilon^R_{C_*}$ — заряд на атоме C_* при заместителе R). Из теории абс. скоростей р-ции и выражения для C_* получено колич. ур-ние, относящее скорость присоединения SCN^- к эпигалоидогидринам к скорости присоединения SCN^- к **Ia**: $\ln(k^R/k^H) = -(g_{акт}/RT)(\varepsilon^R_{C_*} - \varepsilon^H_{C_*})$, где $g_{акт} = (\delta\Delta F_{акт}/\delta\varepsilon_{C_*})_T$. Константы скорости р-ции: $XCH_2CHCH_2O + SCN^- + H_2O \rightarrow XCH_2CHOHCH_2SCN + OH^-$ (кольцо) определены при различных т-рах, а также $E_{акт}$, ΔH, ΔS и ΔF для **Ia — г**. Значения $\Delta E_{акт}$ (*ккал*): для **Ia** 14,90, **Iб** 12,99, **Iв** 13,47, **Iг** 13,61. Если $g_{акт}$ постоянно и не зависит от εC_*, кривая $\ln(k^R/k^H)$ от $\varepsilon^R_{C_*} - \varepsilon^H_{C_*}$ является прямой линией и зависит только от *T*, и, следовательно, в изотермич. условиях $\Delta F_{акт}$ есть линейная функция от ε_{C_*}. При малых стерич. эффектах и ΔH должно линейно зависеть от C_*, но неточное определение $E_{акт}$ не позволяет доказать это. Подсчитанное значение $g_{акт}$ для **Iб**, равное —79800 *кал/моль·эл.-ст. ед.*, хорошо совпадает с экспериментальным (—73900); заряды на атомах прямо пропорциональны заряду на C_* при изменении R. Таким образом, зная константу скорости для **Ia** и зная распределение зарядов на атомах для других **I**, а также используя теорию абс. скоростей, можно довольно точно предсказать скорости остальных **I**. Для **Iд** определить скорость таким путем не удалось, так как не было известно точное значение дипольного момента связи C — O. Эксперим. данные для скоростей р-ций для **Iе**, **Iж** и **Iз** при разных т-рах хорошо согласуются со скоростями, полученными на основе распределения зарядов, хотя детальные расчеты не были сделаны. Показано, как зависит ур-ние Скотта и Свайна (РЖХим, 1955, 3460), применимое для р-ций присоединения к окисям, от индуктивного эффекта. Используя ур-ние Скотта и Свайна, получено выражение, дающее зависимость скоростей катализированной и некатализированной гидратации от индуктивного эффекта. В этом случае главную роль играет заряд на кислородном атоме окисного кольца. Экспериментально определены $E_{акт}$ для р-ций гидратации (*ккал*) **Iб** 17,73; **Iд** 18,72; **Ia** 18,77. В. Т.

74776. Реакции этилениминов. VII. Константы ρ Хамметта для реакций раскрытия цикла бензойными кислотами. Пауэрс, Шац, Клапп (Reactions of ethylenimines. VII. Hammett ρ constants for ring opening with benzoic acids. Powers Donald H., Jr, Schatz Virginia B., Clapp Leallyn B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 907—911 (англ.)

Методом кондуктометрич. титрования определены бимолекулярные константы скорости р-ции 2-этилэтиленимина (**I**) и 2,2-диметилэтиленимина (**II**) с замещ. бензойными к-тами в диоксане. Значения ρ при 45° соответственно равны

$+1{,}66 \pm 0{,}17$ и $+1{,}50 \pm 0{,}17$. Для объяснения такой большой положительной величины ρ авторы выдвигают предположение, что стадией, определяющей скорость р-ции в целом, является скорость ионизации к-ты или же скорость переноса протона с образованием иминиевого иона. При р-ции этилениминов с бензойной к-той свободных аминобензоатов $RR'C(NH_2)CH_2OOCC_6H_5$ (**III**) выделить не удалось. При обработке реакционной смеси в нейтр. или щел. среде получены бензамидоспирты $RR'C(CH_2OH)N$-$HCOC_6H_5$ (**IV**), а в кислой среде — хлоргидраты **III**, строение которых было установлено независимым синтезом из хлоргидратов аминоспиртов $RR'C(NH_2)CH_2OH \cdot HCl$ (**V**) (см. J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1448), и из хлорбензамидов $RR'C(CH_2Cl)NHCOC_6H_5$. Как **III** · HCl, так и **V** легко можно перевести в бензамидобензоаты $RR'C(NH$-$COC_6H_5)CH_2OOCC_6H_5$. **IV** с $R = R' = CH_3$ (**IVa**) легко можно перевести в **III** · HCl и обратно. При перегонке **IVa** дегидратируется в $(CH_3)_2CCH_2OC(C_6H_5) = \overset{+}{N}H$, но **IV** ($R' = H$, $R = C_2H_5$) перегоняется без изменения. Для синтеза замещ. **IV** смесь 0,031 моля **I** (или **II**), 0,063 моля XC_6H_4COOH и 225 *мл* $CHCl_3$ после 3-часового кипячения и 3-дневного стояния промывают (0°) 5%-ным NaOH до прекращения выделения осадка к-ты при подкислении водн. слоя. $CHCl_3$ отгоняют и перекристаллизовывают остаток из смеси $CHCl_3$-гексан. Получены следующие спирты общей ф-лы $RR'C(CH_2OH)NHCOC_6H_4X$ (перечисляются R, R', X, выход из хлф. и диоксана в %, т. пл. в °С, испр.): CH_3, CH_3, H, 98, 68, 88,5—89,8; CH_3, CH_3, CH_3, —, 75, — (соль *n*-толуидиновой к-ты, т. пл. 158,0—159,3°); CH_3, CH_3, Br, —, 91, 93,0—94,7; CH_3, CH_3, CH_3O, 61, 88,—(получен в виде масла, переведен с выходом 26% в эфир *n*-метоксибензойной к-ты, т. пл. 143,2—143,5°); CH_3, CH_3, NO_2, 99, 98, 120,0—120,8 (соль *n*-нитробензойной к-ты, т. пл. 167,5—168,5°); C_2H_5, H, H, 98, 87, 97,5—98,5; C_2H_5, H, CH_3, 89, 74, 114,1—115,0; C_2H_5, H, Br,—, 82, 128, 3—129,0; C_2H_5, H, CH_3O, 80, 91, 115,8—117,8; C_2H_5, H, NO_2, 77, 84, 112,4—113,5.2-фенил-4,4-диметилоксазолин-2 (пикрат, т. пл. 132,2—132,8° из сп.) был получен с выходом 12% при перегонке **IVa**. Бензойнокислая соль 2-амино-2-метилпропилбензоата получена взаимодействием 0,23 *г* **II** и 1,16 *г* бензойной к-ты в 10 *мл* $CHCl_3$, выход 74%, т. пл. 143,5—144,0° (возгонка при 100°/0,4 *мм*). Из хлоргидрата 2-аминобутилбензоата р-цией Шоттена-Баумана был получен с колич. выходом 2-бензамидобутилбензоат, т. пл. 103,2—103,6° (из сп. с последующей возгонкой). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 71651. Г. Б.

74777. **Пространственное подавление мезомерии и скорость реакции. Веркаде, Вепстер** (Inhibition stérique de mésomérie et vitesse de réaction. Verkade P. E., Wepster B. M.), Ind. chim. belge, 1955, 20, № 12, 1281—1298 (франц.; рез. англ., нем., флам.)

Обзор работ авторов по влиянию вступления заместителей (CH_3, F, Cl) в различные положения на скорость различных р-ций: каталитич. омыления 2-, 3- или 4-нитроацианилидов (**I**) в щел. абс. спирте, дебромирования ароматич. нитробромпроизводных (**II**) взаимодействием с пиперидином, нитрозирования и азосочетания N,N-диалкиланилидов (**III**). Введение заместителей в орто-положение к нитро- или ациламиногруппе **I**, нитрогруппе **II** и диалкиламиногруппе **III** снижает скорость р-ции приблизительно пропорционально объему заместителя, вследствие затруднения копланарному расположению нитро- или аминогрупп с плоскостью бензольного кольца и затруднению, вследствие этого, мезомерных электронных смещений к NO_2-группе или от NR_2-группы. Заметно более сильное действие двух орто-стоящих (к NO_2- или NR_2-группам) заместителей объяснено с точки зрения «гипотезы отклонения валентностей». Отмечено более сильное действие *o*-CH_3-группы в том случае, если в орто-положении к ней находится другая группа. Это явление названо «эффектом *o*-ксилола» и объяснено также с позиций «гипотезы отклонения валентностей». Введение в **III** в качестве одного из алкилов у атома азота *трет*-бутильной группы также вызывает подавление электронных смещений вследствие возникающих пространственных препятствий копланарному расположению диалкиламиногруппы. Библ. 50 назв. Н. С.

74778. **Активированное нуклеофильное замещение в ароматическом ряду. I. Действие пространственных факторов. Реакция обмена брома на иод для ряда 1-алкил-2-бром-3,5-динитробензолов. Фиренс, Аллё. II. Полярный эффект алкильных групп. Реакция обмена брома на иод в ряду 1-алкил-4-бром-3,5-динитробензолов. Пенгер, Фиренс, Френне, Аллё. III. Порядок подвижности галоида в реакции 1-галоид-2,4-динитробензолов и 1-метил-2-галоид-3,5-динитробензолов с иодистым калием в среде ацетона. Кортье, Фиренс, Жилон, Аллё. IV. Механизм. Итоговое обсуждение. Фиренс, Аллё** (La substitution nucléophile activée en série aromatique. I. Effets stériques. Réaction d'échange brome-iode dans une série de 1-alcoyl-2-bromo-3,5-dinitro benzènes. Fierens P. J. C., Halleux A. II. Effet polaire des groupements alcoyle. Réaction d'échange bromo-iode dans une série de 1-alcoyl-4-bromo-3,5-dinitro-benzènes. Pinguair A., m-lle, Fierens P. J. C., Frennet A., Halleux A. III. Ordre de mobilité des halogènes dans la réaction de 1-halogéno-2,4-dinitro-benzènes et 1-méthyl-2-halogéno-3,5-dinitro-benzènes avec l'iodure de potassium dans l'acétone. Cortier J., Fierens P. J. C., Gilon M., Halleux A. IV. Mécanisme. Discussion générale. Fierens P. J C., Halleux A.), Bull. Soc. chim. belges., 1955, **64**, № 11—12, 696—703, 704—708, 709—716, 717—727 (франц.; рез. англ.)

Сообщение I. С целью изучения действия пространственных препятствий на ход р-ций активированного нуклеофильного замещения изучена кондуктометрич. методом кинетика р-ции ряда 1-алкил-2-бром-3,5-динитробензолов (**I**) с KJ в среде сухого ацетона. Ниже перечисляются (алкильный остаток в **I**, константа скорости бимолекулярной р-ции при 80°, параметры Аррениуса *E ккал/моль* и lg PZ): H, $2{,}8 \cdot 10^{-3}$, $23{,}57 \pm 0{,}18$, 12,04; CH_3, $6{,}2 \cdot 10^{-4}$, $22{,}28 \pm 0{,}08$, 10,59; C_2H_5, $3{,}6 \cdot 10^{-4}$, $21{,}85 \pm 0{,}05$, 10,09; $(CH_3)_2CH$, $4{,}3 \cdot 10^{-4}$, $22{,}06 \pm 0{,}07$, 10,29; $(CH_3)_3C$, $4{,}8 \cdot 10^{-6}$, $22{,}79 \pm 0{,}10$, 8,79.

Сообщение II. С целью изучения полярного эффекта алкильных групп, находящихся в пара-положении по отношению к замещаемой группе, на ход р-ции активированного нуклеофильного замещения, изучена кондуктометрич. методом кинетика р-ции ряда 1-алкил-4-бром-3,5-динитробензолов (**II**) с KJ в среде сухого ацетона. Ниже перечисляются (алкильный остаток в **II**, константа скорости бимолекулярной р-ции при 80°, значения *E* в *ккал/моль* и lg PZ): H, $2{,}40 \cdot 10^{-4}$, $21{,}71 \pm 0{,}13$, 9,83; CH_3, $2{,}95 \cdot 10^{-5}$, $22{,}81 \pm 0{,}04$, 9,60; $(CH_3)_3C$, $3{,}80 \cdot 10^{-5}$, $23{,}65 \pm 0{,}10$, 10,23.

Сообщение III. С целью установления относительного порядка подвижности различных галоидных заместителей в р-ции активированного нуклеофильного замещения изучена кондуктометрич. методом кинетика р-ции 1-хлор-2,4-ди-нитробензола (**III**), 1-фтор-2,4-динитробензола (**IV**), 1-метил-2-хлор-3,5-динитробензола (**V**) и 1-метил-2-фтор-3,5-динитробензола (**VI**) с KJ в среде сухого ацетона. Подвижность галоида возрастает в ряду $F < Cl < Br$. Ниже перечисляются: исследуемое в-во, константы скорости k_2 бимолекулярной р-ции с KJ (т-ры указаны в скобках), *E* в *ккал/моль* и lg PZ): **III**, $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ (80°), $2{,}94 \cdot 10^{-4}$ (108,9°), $23{,}56 \pm 0{,}16$, 9,95; **V**, $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ (80°), $6{,}28 \cdot 10^{-5}$ (109,7°), $25{,}55 \pm 0{,}16$, 10,35. Для **IV** и **VI** использованная методика дает лишь приближенные значения k_2 (109,1°); **IV**, $2 \cdot 10^{-5}$; **VI**, $(7—8) \cdot 10^{-6}$. **VI** синтезирован из *o*-фтортолуола (**VII**) нитрованием в условиях, примененных для C_6H_5F (см. Ullmann F., Sane S. M., Ber., 1911,

44, 3735), т. пл. 51°. **VI** дает с NH_3 в спирт. р-ре 2-метил-4,6-динитроанилин. **VII** получен диазотированием *о*-толуидина в присутствии HBF_4 с последующим пиролизом отфильтрованного и высушенного осадка. Выход **VII** 43%, т. кип. 114°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4704.

Сообщение IV. Ранее установленный порядок подвижности галоидных заместителей, активированных двумя нитрогруппами, находящимися в орто- и пара-положении, в р-ции обмена на J(KJ в ацетоне) (см. сообщения I—III) $F < Cl \ll Br$ свидетельствует о том, что эти р-ции идут по типичному синхронному механизму $S_N 2$, согласно которому значение энергии активации (*E*) определяется энергиями, соответствующими образованию новой и разрыву старой связей и по которому в переходном комплексе углеродный атом обладает гибридизованным облаком sp^3. Появление этого механизма у изученных р-ций связано со слабой нуклеофильностью используемого атакующего реагента, иона J^-. По мере усиления нуклеофильных свойств атакующего реагента механизм р-ций активированного нуклеофильного замещения приближается к предельному механизму S_N2, по которому энергия образования новой связи приобретает определяющее значение для величины *E*, а факторы, связанные с разрывом старой связи, теряют свое значение. Механизм, предложенный для изученных р-ций, хорошо согласуется с их чувствительностью к пространственным затруднениям; последнее доказывается тем, что в случае присутствия $(CH_3)_3$ C-группы в ортоположении по отношению к замещаемому Br-атому р-ция обмена замедляется (см. сообщение I) в значительно большей мере, чем в случае присутствия $(CH_3)_3$C-группы в пара-положении (см. сообщение II), когда небольшое замедление вызывается полярным эффектом этой группы. Дано качеств. объяснение изменения значений *E* и lg PZ для изученных р-ций на основе рассмотрения пространственного строения переходных комплексов. Г. В.

74779. Ориентация при электрофильном замещении в ароматических соединениях. Нелсон (Directive effects in electrophilic aromatic substitution. Nelson LeRoi K.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 145—155 (англ.)

Рассмотрены влияния на ориентацию различных факторов: полярных и пространственных влияний заместителей, полярных и пространственных влияний реагентов. Особо обсуждаются вопросы о природе пространственных и полярных эффектов, о характере переходного состояния при электрофильном замещении и о роли π- и σ-комплексов; о связи степени ковалентности связей в переходном состоянии с величиной энергии активации. Библ. 89 назв. М. В.

74780. Ароматическое замещение. II. Кислотное расщепление дифенилртути. Кауфман, Коруин (Aromatic substitution. II. The acid cleavage of diphenylmercury. Kaufman Frederick, Corwin Alsoph H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6280—6284 (англ.)

Двумя независимыми методами (спектрофотометрия и потенциометрич. титрование) измерена скорость кислотного расщепления дифенилртути (**I**) в различных р-рителях. Определены константы скорости р-ции *k* и вычислены энергии активации и предэкспоненциальный множитель. В присутствии избытка уксусной или муравьиной к-ты *k* пропорциональна конц-ии к-ты, но не зависит от конц-ии **I**. В присутствии разб. $HClO_4$ р-ция строго второго порядка. В смесях диоксана с водой *k* уменьшается по мере возрастания конц-ии воды. Добавление иона Cl^- ускоряет р-цию. Ионы ClO^-_4 не изменяют величину *k*. Предложен механизм р-ции, включающий обратимую бимолекулярную атаку сольватированного протона на атом углерода, связанный со ртутью, и последующую р-цию образовавшегося промежуточного комплекса (*A*) с анионом. Г. Б.

74781. Может ли мостик из атома серы рассматриваться как проводник сопряжения? Манджини, Пассерини (Can the sulphur bridge be considered as a relay conjugation? Mangini A., Passerini R.), Experientia, 1955, **12**, № 2, 49—50 (англ.; рез. итал.)

С помощью УФ-спектров показано, что в соединениях типа *п*- и *м*-$XC_6H_4SC_6H_4NO_2$-*п* и *п*-$XC_6H_4CH_2SC_6H_4NO_2$-*п*, где X = H, OCH_3, OH, O^-, NH_2, $NHCOCH_3$, $NH_2 \cdot HCl$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$-HCl, заместители X оказывают лишь однотипное индуктивное влияние на хромофорную систему *п*-$O_2NC_6H_4$ $\ddot{S}$—. Таким образом, не подтверждается заключение (Szmant, Mc.ntosh, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4356) о возможности передачи сопряжения по системе Б. М. В.

74782. Декарбоксилирование. II. Стереохимия превращения дибромида *цис*-коричной кислоты в β-бромстирол. Гровенстейн, Теофилу (Decarboxylation. II. The stereochemistry of the transformation of *cis*-cinnamic acid dibromide to β-bromostyrene. Grovenstein Erling Jr, Theophilou Spyros P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3795—3798 (англ.)

Установлено, что пространственная направленность р-ции щел. декарбоксилирования дибромида (**I**), полученного бромированием *цис*-коричной к-ты (**II**) в среде CH_3COOH, зависит от р-рителя: в ацетоне или спирте образуется только *транс*-β-бромстирол (**III**), в то время как при проведении р-ции в воде получают смесь **III** и *цис*-β-бромстирола (**IV**). Ранее было показано (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1954, 14413), что дибромид (**V**), полученный из *транс*-коричной к-ты, при декарбоксилировании в ацетоне или спирте дает преимущественно **IV**, в то время как в воде **V** превращается в смесь **III** и **IV** в соотношении 8 : 2. При декарбоксилировании с NaOH в воде **I** потребляет примерно в 2 раза больше NaOH, чем **V**, и продукт р-ции состоит целиком из **III**, что объясняется вторичной р-цией дегидробромирования **IV** со щелочью. При декарбоксилировании **I** в водн. р-ре $NaHCO_3$ продукт р-ции содержит 5% **IV**. Поскольку исходный **I**, судя по диаграмме т-р плавления, содержал 9 ± 1% **V**, можно считать, что **I** в этих условиях превращается в **III** на 97%. Авторы считают, что декарбоксилирование **I** и **V** протекает в ацетоне и спирте преимущественно по стереоспецифичному одностадийному механизму (одновременно отщепление Br и CO_2), а в водн. среде — по нестереоспецифичному двухстадийному ионному механизму. Большая стереоспецифичность декарбоксилирования **I** (в спирте или воде) по сравнению с **V** объясняется тем, что при одностадийном *транс*-отщеплении Br и CO_2 от **I** активированный комплекс стерически менее затруднен, так как расстояние между α-Br-атомом и β-C_6H_5-группой в **I** больше, чем в **II**. Поэтому **I** декарбоксилируется по одностадийному механизму с большей скоростью, чем **V**. В случае **V** скорости декарбоксилирования по обоим механизмам сравнимы и р-ция протекает менее стереоспецифично. Бромирование **II** в CS_2 приводит к **V**, выход 66%, т. пл. 185—191° и смеси в-в с т. пл. 55—80° (24%), содержащей значительное кол-во **I**. К 100 *г* **II** в 250 *мл* лед. CH_3COOH добавляют за 10 мин. р-р 45 *г* HBr и 190 *г* Br_2 в 300 *мл* лед. CH_3COOH, выдерживают смесь 8 час., выливают ее в воду и экстрагируют эфиром. Экстракт упаривают, остаток обрабатывают CS_2, из нерастворимой части выделяют **V**, выход 20%; из р-ра упариванием и обработкой кипящим *н*-гексаном выделяют **I**, выход 50%, т. пл. 87—94,5° (из *н*-гексана) (содержание **I** 95,5 ± 1%); чистый **I** имеет т. пл. 93,5—95,0°. Л. Б.

74783. Реакция алкинов-1 с металлоорганическими соединениями. III. Способность этилмагнийбромида вступать в реакцию с некоторыми монозамещенными ацетилена. Уотиз, Холлингсуэрт, Десси (The reaction of 1-alkynes with organometallic compounds. III. The reactivity of ethylmagnesium bromide toward some monosubstituted acetylenes. Wotiz John H., Hollingsworth C. A., Dessy Raymond E.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1545—1549 (англ.)

Изучена относительная реакционная способность (РС) монозамещ. ацетилена при взаимодействии с C_2H_5MgBr по ур-нию $RC \equiv CH + C_2H_5MgBr \rightarrow C_2H_6 + RC \equiv CMgBr$, причем РС оценивалась по скорости отщепления C_2H_6. Показано, что заместитель R может изменять РС благодаря его способности оказывать влияние на подвижность ацетиленового водорода. РС гексина-1 (**I**) в эфире принята за 100. Тогда РС: 1) **I** в эфире + 1 моль $(C_2H_5)_3N >$ >500; 2) **I** в эфире + 1 моль тетрагидрофурана 100; 3) гептина-1 106; 4) $HC \equiv C(CH_2)_4C \equiv CH$ 100; 5) $Cl(CH_2)_3C \equiv CH$ 96; 6) $C_4H_9OC \equiv CH$ 500; 7) $CH_3OCH_2C \equiv CH$ 165; 8) $C_2H_5OC(CH_3)_2C \equiv CH$ 45; 9) $(CH_3)_3CC \equiv CH$ 23; 10) $CH_2 = C(CH_3)C \equiv CH$ 40; 11) $BrCH_2C \equiv CH$ неизвестно, но >150; 12) $C_6H_5C \equiv CH$ 77; 13) *n*-$CH_3C_6H_4C \equiv CH$ 77; 14) *n*-$BrC_6H_4C \equiv CH$ 92; 15) *n*-$ClC_6H_4C \equiv CH$ 167. Авторы связывают большую РС в 1 с основностью триэтиламина, влияющую, возможно, на увеличение легкости диссоциации алкинов. Результаты опытов 4, 5 и 6 показывают, что введение заместителя к С, отделенному от тройной связи не менее чем двумя углеродами, не влияет на РС. Результаты опытов 6 и 7 авторы объясняют способностью кислорода притягивать электроны. Уменьшение РС в 8—10 объясняется стерич. трудностями. В 11 идут три р-ции с образованием $C_2H_6 + BrMgC \equiv CCH_2Br$, $C_2H_5CH = C = CH_2$ и $C_3H_7C \equiv CH$. Уменьшение РС в 12 авторы связывают с тем, что молекулярная модель фенилацетилена близка к модели изопропенилацетилена, т. е. и в этом случае имеют место стерич. трудности. Однако введение электроотрицательного заместителя в пара-положение увеличивает РС тем больше, чем больше его электроотрицательность. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 39424. З. П.

74784. Реакции отщепления в циклических системах. III. Механизм образования 1-фенилциклогексена из гидрата окиси триметил-*транс*-2-фенилциклогексиламмония. Уэйнсток, Бордуэлл (Elimination reactions in cyclic systems. III. Mechanism of the formation of 1-phenylcyclohexene from trimethyl-*trans*-2-phenylcyclohexyl-ammonium hydroxide. Weinstock Joseph, Bordwell F. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6706—6707 (англ.)

Ранее было показано, что единственным продуктом, образующимся при гофмановском расщеплении гидрата окиси триметил-*транс*-2-фенилциклогексиламмония (**I**), является 1-фенилциклогексен (**II**) (см. сообщение II РЖХим, 1956, 54315). Теперь установлено, что **II** образуется не в результате изомеризации 3-фенилциклогексена (**III**), а, повидимому, непосредственно из **I** в результате *цис*-отщепления. Чистый **III**, полученный пиролизом ксантата *цис*-2-фенилциклогексанола (**IV**) по Чугаеву, не изомеризуется в **II** при кипячении со спирт. р-ром КОН в течение 15 мин. При более длительном кипячении **III** выход **II** составляет: 24 часа 4,5%, 96 час. 9,8%, 192 часа 14,2%. **III** не изменяется при кипячении с суспензией Al_2O_3. *Цис*-отщепление от **I** объясняется кислыми свойствами «бензильного» Н-атома в положение 2. Структура **II** и **III** подтверждена их гидрированием до 3-фенилциклогексана. Л. Б.

74785. Распад четвертичных аммониевых солей. Часть IX. Строгая внутримолекулярность характера перегруппировки. Джонстон, Стивенс (The degradation of quaternary ammonium salts. Part IX. Demonstration of the strictly intramolecular character of a rearrangement. Johnstone R. A. W., Stevens T. S.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4487—4488 (англ.)

Для доказательства внутримолекулярного характера перегруппировки диалкилбензилфенациламмонийбромидов в α-диалкиламинокетоны (J. Chem. Soc., 1928, 3193; 1930, 2107) изучена перегруппировка смеси меченого [*n*-$BrC_6H_4COCH_2N^+(CH_3)_2(C^{14}H_2C_6H_5)$] Br^- (**I**) с [$C_6H_5COCH_2$-$N^+(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)$]Br^-. При обработке C_2H_5ONa выделены радиоактивный $BrC_6H_4COCH(C^{14}H_2C_6H_5)N(CH_3)_2$ и нерадиоактивный $C_6H_5COCH(CH_2C_6H_5)N(CH_3)_2$ (**II**). Отсутствие радиоактивности у **II** свидетельствует о том, что межмолекулярного обмена мигрирующих групп не происходит. Для получения $C_6H_5C^{14}H_2Cl$ (**III**) через трубку, наполненную 100 *мг* параформальдегида (из них 3,7 *мг* радиоактивного), 0,24 *мл* воды, 450 *мг* безводн. $ZnCl_2$, 2 *мл* C_6H_6, нагретых до 65°, пропущен ток сухого HCl (20 мин.). **III** экстрагирован эфиром, выход 47%. Действием **III** (200 *мг*) на диметиламин получен $C_6H_5C^{14}H_2N(CH_3)_2$ (150 *мг*), который с *n*-$BrC_6H_5COCH_2Br$ (400 *мг*) дает **I**, т. пл. 186—187° (из сп.-эф.). В. Р.

74786. Влияние строения ионов четвертичного аммония на направление действия амида натрия в жидком аммиаке в сторону перегруппировки с орто-замещением или 1,2-перемещения. Влияние температуры. Хаусер, Маньик, Брейсен, Бейлесс (Influence of structure of quaternary ammonium ions on ortho substitution rearrangement versus 1,2-3 shift with sodium amide in liquid ammonia. Influence of temperature. Hauser Charles R., Manyik Robert M., Brasen Wallace R., Bayless Philip L.) J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 8, 1119—1128 (англ.)

Некоторые сложные ионы четвертичного аммония, замещ. бензильными или соответственными группами, при действии $NaNH_2$ в жидком NH_3 вместо перегруппировки с замещением в орто-положении бензольного кольца (ср. РЖХим, 1955, 9482) подвергаются 1,2-перемещению. При этом бензгидрилбензилдиметиламмоний $(C_6H_5)_2CHN^+$-$(CH_2C_6H_5)(CH_3)_2$ дает два третичных амина $(C_6H_5)_2C$-$(CH_2C_6H_5)N(CH_3)_2$ (60%) и $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)N(CH_3)_2$ (9%). Авторы считают, что р-ция протекает через промежуточное образование карбаниона в результате диссоциации водорода, соседнего с N. Флуоренилбензилдиметиламмоний (**Iа**) и дифлуоренилдиметиламмоний (**Iб**) образуют также продукты 1,2-перемещения (**IIа**) и (**IIб**). Подобные результаты объясняются, вероятно, влиянием стерич. факторов. Повышение т-ры благоприятствует направлению р-ции в сторону 1,2-перемещения. Дибензилдиметиламмоний $C_6H_5CH_2N^+(CH_2C_6H_5)(CH_3)_2$ под влиянием KNH_2 в жидком NH_3 претерпевает перегруппировку с замещением в орто-положении и образует *o*-$CH_3C_6H_4CH(C_6H_5)N(CH_3)_2$ (93%), а с KNH_2 в кипящем толуоле идет р-ция 1,2-перемещения и получается $C_6H_5CH[N(CH_3)_2]CH_2C_6H_5$. Флуоренилтриметиламмоний не изменяется при действии NH_2Na в жидком NH_3 или в кипящем эфире, но в кипящем бутиловом эфире перегруппировывается с образованием продукта 1,2-перемещения. Строение всех продуктов этих р-ций доказано независимыми синтезами и другими методами. Л. К.

Iа, б: CH—$\overset{+}{R}N(CH_3)_2$ → IIа, б: CR—$N(CH_3)_2$
а R = бензил
б R = флуоренил

74787. Исследование методом меченых атомов образования кетонов при каталитическом расщеплении некоторых кислот. Рид (Isotopic studies on the formation of ketones by the catalytic decomposition of certain acids. Reed Rowland I.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4423—4426 (англ.)

Найдено, что при пропускании паров $CH_3CH_2C^{13}OOH$ в смеси с RCOOH (R = $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, H) над различными катализаторами при 430,5° образующиеся кетоны

8*

C_2H_5COR содержат постоянно 60—65% $C^{14}O$-групп, независимо от колич. отношений компонентов смеси. Аналогичные результаты получены при пиролизе (435—450°) бариевых солей фенилуксусной и меченой пропионовой к-т. Сделан вывод, что каталитич. расщепление к-т с образованием кетонов идет через предварительное образование солей с катализатором: $RCOOM + R'COOM \rightarrow RR'CO + M_2CO_3$, где M = 1/2 Ba, 1/2 Ca, 1/2 Mn, 1/4 Th; R, R' = =H, C_2H_5, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$. Л. К.

74788. О роли соляной кислоты в реакции Фриса. III. **Гереч, Виндхольц** (Beiträge zur Rolle der Salzsäure bei der Fries-Reaktion. III. Gerecs A., Windholz M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 8, № 1—3, 295—302 (нем.; рез. русс., англ.)

Исследовано влияние добавления HCl или эквимолярной смеси NaCl и $AlCl_3$ (предполагается образование $AlCl_4^-$) на р-цию Фриса в случае *м*-крезолацетата (**I**), *м*-крезолпропионата (**II**) и α-нафтилацетата (**III**) в р-ре нитробензола при ~20°. При р-ции **I** миграция ацильной группы происходит в пара-положение, в присутствии HCl выход продукта несколько увеличивается, добавление $AlCl_4^-$ значительно снижает выход. Превращение **II** протекает с образованием орто-производного (ОП), добавление HCl практически не влияет на р-цию, в присутствии $AlCl_4^-$ выход снижается в меньшей степений, чем в случае **I**. Превращение **III** при соотношении **III**: :$AlCl_3$=27 : 90 протекает с образованием пара-производного (ПП) и незначительных кол-в ОП, присутствие $AlCl_4^-$ в этих условиях не влияет на р-цию. При повышении соотношения **III**: $AlCl_3$ до 15 : 19 возрастает как ОП, так и ПП, добавление $AlCl_4^-$ ведет к повышению образования ОП с одновременным снижением выхода ПП. Предполагается, что р-ция протекает через комплекс $C_6H_5O(\rightarrow H) - C(CH_2R) = O \rightarrow AlCl_3$ (**IV**), внутримолекулярная перегруппировка которого ведет к образованию ОП, образование ПП протекает межмолекулярно через гетеролитич. расщепление **IV**. Образование ОП в случае **II** и ПП в случае **I** объясняется большей стабильностью комплекса, образующегося из **II**, за счет индуктивного эффекта C_2H_5-группы. Снижение образования ПП при добавлении $AlCl_4^-$ объясняется снижением конц-ии H^+-ионов за счет сдвига влево равновесия $HCl + AlCl_3 \rightleftarrows H^+ + AlCl_4^-$. Основываясь на том, что при смешении р-ров $AlCl_3$ и **II** в присутствии $NaCl \cdot AlCl_3$ выделяется ~ 6,5 *ккал/моль*, а в отсутствие $NaCl \cdot AlCl_3$ 5,96 *ккал/моль*, авторы считают, что нельзя объяснить действие $AlCl_4^-$ отщеплением $AlCl_3$ от комплекса **IV** с образованием $Na^+[Al_2Cl_7^-]$. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 21152. И. М.

74789. Механизмы реакций в ряду сахаров. I. Катализированный кислотами гидролиз α- и β-метил- и α- и β-фенил-D-глюкопиранозидов. **Бантон, Льюис, Ллуэллин, Вернон** (Mechanisms of reactions in the sugar series. Part. I. The acid-catalysed hydrolysis of α-and β-methyl and α-and β-phenyl D-glucopyranosides. Bunton C. A., Lewis T. A., Llewellyn D. R., Vernon C. A.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4419—4423 (англ.)

Определены скорости гидролиза α- и β-метилглюкопиранозидов (α-**I** и β-**I**) и α- и β-фенилглюкопиранозидов (α-**II** и β-**II**) при различных конц-иях HCl и $HClO_4$. При помощи изотопного метода с H_2O^{18} установлено, что при гидролизе происходит разрыв гексозо-кислородной связи: $R \vdots - O - CH_3 + H_2O^{18} \rightarrow R - O^{18} - H + H - O - CH_3$. На основании того, что логарифмы констант 1-го порядка скоростей гидролиза лежат на прямой линии относительно кислотной функции Хамметта, а не pH (РЖХим, 1955, 39757), сделано заключение о том, что лимитирующей стадией является распад сопряженной к-ты (ΓH^+), с образованием карбоний-катиона Γ^+. Быстрая р-ция Γ^+ с H_2O приводит к глюкозе. Γ^+ может иметь строение (*А*) или (*Б*). При помощи кинетич. метода ввиду относительно большой скорости мутаротации глюкозы в водн. р-рах нельзя определить, какую из этих структур имеет Γ^+. α-**I**, т. пл. 164—165° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* + +157,8°; β-**I**, т. пл. 107—108° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}$ *D* — —32,6°; α-**II** получен деацетилированием тетраацетата α-**II** ($[\alpha]^{25}$ *D* + 181,6°) $NaOCH_3$ в CH_3OH; α-**II**, т. пл. 169—170°, $[\alpha]^{25}$ *D* +181,1°; β-**II** из тетраацетата β-**II**, т. пл. 127°, $[\alpha]^{25}$ *D* —30,7°, т. пл. 173,5—174,5°, $[\alpha]^{25}$ *D* —70,7°. А. Я.

74790. Химия N-алкил-N-нитрозоамидов. III. Механизм реакции элиминирования азота. **Уайт** (The chemistry of N-alkyl-N-nitrosoamides. III. Mechanism of the nitrogen elimination reaction. White Emil H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 6014—6022 (англ.)

С целью выяснения механизма р-ции исследовано превращение N-*втор*-бутил-N-нитрозобензамида (**I**) и некоторых родственных соединений RN(NO)COR' в различных р-рителях, в присутствии к-т и Na_2CO_3. При осуществлении р-ции **I** в присутствии стирола (**II**) не образуется полимеров или каких-либо соединений, включающих **II**, превращение **I** не сопровождается выделением CO_2, которое могло бы ожидаться в случае участия в р-ции ацилокси-радикалов. Эти факты, а также отсутствие образования оксимов при проведении р-ции **I** в среде CCl_4 с одновременным пропусканием тока NO рассматриваются как свидетельство против участия свободных раликалов в этой р-ции. При осуществлении превращения оптически активного **I** в пентане (**III**) в присутствии бензойной к-ты (**IV**) выход инвертированного (И) *втор*-бутилбензоата (**V**) повышается. При добавлении Na_2CO_3 к р-ру **I** в среде **III** для нейтр-ции, образующейся в ходе р-ции **IV**, выход **V** с сохранением конфигурации (С) растет (сокращения И и С перед названием соединения или его цифровым символом означают инверсию или сохранение конфигурации этого соединения). При превращении **I** в присутствии CH_3COOH помимо С **V** с повышенной активностью образуется И *втор*-бутилацетат (**VI**). Предполагается, что р-ция протекает через изомеризацию **I** в *втор*-бутилдиазобензоат (**VII**). Образование продуктов с сохранением конфигурации объясняется внутримолекулярным превращением **VII**, протекающим через четырехчленный цикл с элиминацией N_2 по механизму (**VIII**)-*b*. Образование продуктов с инверсией конфигурации в присутствии избытка к-т обязано механизму, включающему бимолекулярную атаку к-той асимметрич. С-атома **VII**. Образование **VI** при р-ции **I** в присутствии CH_3COOH объясняется предварительной переэтерификацией **VII**. Опытами с изобутил-3,5-динитробензоатом (**IX**) и CH_3COOH (3 дня, 25° и 1 час, 115°) показано, что обмен ацильными группами между к-той и эфиром не происходит. В случае р-ции N-(*изо*-бутил)-N-нитрозо-3,5-динитробензамида (**X**) в р-ре **III** (см. сообщение II, РЖхим, 1956, 61442) помимо протекания р-ции через комплекс **VIII**-*b*, ведущий к образованию **IX**,

предполагается образование переходного комплекса (**XI**), в котором миграция H или CH_3-группы приводит к образованию соответственно *трет*-бутилового и *втор*-бутилового эфиров. Из смеси 1-бутилена, 2-бутилена и 3,5-динитробензойной к-ты (**XII**) в условиях, аналогичных условиям р-ции не образуется эфир, это свидетельствует о том, что рацемизация протекает не через промежуточное образование к-ты и олефина. Меньшая активность образующегося в присутствии CH_3COOH **VI** по сравнению с активностью **V**, повышение рацемизации в некоторых опытах при добавлении Na_2CO_3, низкий процент сохранения конфигурации в условиях, исключающих бимолекулярный механизм (высокое разбавление, присутствие Na_2CO_3) рассматриваются как факты, свидетельствующие о том, что при превращении имеет место не истинная, а кажущаяся рацемизация, обязанная одновременному действию механизмов **VIII**-*a* и **VIII**-*b*. При превращении **I** в р-ре диоксана (**XIII**) образуется C **V**, в присутствии **XII** кроме C **V** образуется также C *втор*-бутил-3,5-динитробензоат. Предполагается, что в р-ре **XIII** вследствие сольватации р-рителем асимметрич. атома углерода бимолекулярный механизм не имеет места, р-ция протекает по механизмам **VIII**-*a* и **VIII**-*b* (частичная рацемизация) через **VII** или аналогичный продукт переэтерификации **VII** к-той **XII**, соотношение между **VIII**-*a* и **VIII**-*b* в обоих случаях одинаково, так как оба эфира получены с активностью ~40%. Более основной р-ритель пиридин и более нуклеофильный диметилсульфид менее способны защищать асимметрич. атом углерода от атаки к-ты, благодаря чему в этих р-рителях новый эфир образуется с большей инверсией конфигурации, чем нормальный эфир. В р-рах CH_3COOH образуется C **V** и И **VI**. На основании распределения изомеров при превращении **X** (см. сообщение II) высказано предположение о большей сепарации зарядов в переходном комплексе в р-ре CH_3COOH. Установлено, что превращение N-(α-фенилэтил)-N-нитрозоацетамида в р-рах **III**, **XIII** и CCl_4 мало зависит от р-рителя, протекает с более высоким сохранением конфигурации сравнительно с **I**, что объясняется стабилизацией положительного заряда на углероде фенильной группой, ведущей к усилению сольватации и действия **VIII**-*b*. Перегруппировка N-(*втор*-бутил)-N-нитро-3,5-динитробензамида протекает с выделением N_2O и образованием оптически активного эфира; наблюдаемые при этом структурные изменения аналогичны изменениям в случае **I**. Выход олефина при превращении **I** не изменяется в присутствии Na_2CO_3, пиридина или **IV**, для объяснения этого обстоятельства предложена схема **XIV**. И. М.

74791. **Современные проблемы теории органических реакций. I. Современные проблемы теории галоидирования, сочетания и меркурирования органических соединений. О г а т а. II. Нитрование и сульфирование ароматических соединений. О г а т а. III. Этерификация и реакции эфиров. О г а т а. IV и V. Нуклеофильное замещение и элиминирование в алифатических галоидопроизводных (1 и 2). О г а т а, О к а н о. VI. Замещение водорода, замещение натрия, образование эфиров и гидролиз, гидрирование и дегидрирование. О г а т а. VII. Перегруппировки. О г а т а, О к а н о. VIII. Реакции карбонильных соединений. О г а т а. IX. Радикальное замещение и разложение перекисей. О г а т а** (有機反應理論の最近の問題. I. 芳香族のハロゲン化, カツプリング, 水銀化の理論に關する最近の問題. ,方芳郎. II. 芳香族の硝化とスルホン化小方芳郎. III. エステル化とエステルの反應. 小方芳郎. IV, V. 脂肪族ハロゲン化物の陰性置換と脱離(1,2). 小方芳郎, 岡野正彌. VI水素置換. ナトリウム置換, エーテルの形成と加水分解, 水和と脫水. 小方芳郎. VII. 轉位反應. 小方芳郎, 岡野正 彌.VIII. カルボニル化合物の反應. 小方芳郎, IXラジカル的置換と過酸化物 分解. 小方芳郎), 化學の領域, Какагу-но рёйки, J. Japan. Chem., 1955, 9, № 7, 37—42; № 8, 28—32; № 9, 20—27; № 10, 34—41; № 11, 33—41; № 12, 29—37; 10, № 1, 39—51; № 2, 120—132; № 3, 44—56 (япон.)

Обзор. М. В.

74792. **Применение изотопов в органической химии и в биохимии. М и э т т и н е н** (Isotoopit orgaanisessa kemiassa ja biokemiassa. M i e t t i n e n J o r m a K.), Suomen kem., 1955, **28**, № 12, A335—A345 (фин.)

Обзор. Библ. 14 назв. М. В.

74793. **Об использовании радиоактивных изотопов для изучения некоторых проблем в органической химии. Л я н С я о - т я н ь** (利用放射性同位素研究幾個有機化學問題. 梁曉天), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 12, 728—729 (кит.)

Обзор. М. В.

74794. **Тритий в органической химии. В и н к л е р** (Tritium in der organischen Chemie. W i n k l e r R u d o l f E r n s t), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 54, 5 (нем.)

Обзорная статья. М. В.

74795. **Действие ионизирующих излучений на органические вещества. К о л л и н с о н, С у о л л о у** (The action of ionising radiations on organic compounds. C o l l i n s o n E., S w a l l o w A. J.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1955, **9**, № 4, 311—327 (англ.)

Обзор р-ций полимеризации, конденсации, расщепления, окисления, галоидирования и восстановления, происходящих под влиянием радиации. М. В.

74796. **Успехи в области диффракции рентгеновских лучей и органическая химия. Н и т а** (線解析の進歩と有機化學. 仁田勇), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 12, 1—7 Обзор. Библ. 31 назв. М. В.

74797. **Теломеризация. Н а г а с а к а** (Telomerizationについて. 永坂晃), 化學, Karaky, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 6, 83—86 (япон.)

Обзор. Библ. 105 назв. М. В.

74798. **Номенклатура в области органической химии. Р и х т е р** (Die Nomenklatur auf dem Gebiet der organischen Chemie. R i c h t e r F r i e d r i c h), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 22, 593—600 (нем.)

Доклад 5 мая 1955 года в ун-те г. Майнц (ФРГ). Рассматриваются типы названий органич. в-в, основные линии развития номенклатуры органич. соединений и стоящая перед Международной комиссией по номенклатуре органич. соединений задача создания официальной номенклатуры, приводящей к получению одного определенного названия для каждого соединения. Более подробно обсуждается вопрос о номенклатуре и нумерации циклич. систем. В. П.

74799 К. **Органическая химия. Общегосударственный учебник для высшей школы. М а р к о** (Organická chèmia. Celoštatna vysokošk. učebnica. M a r k o M i l o š. Bratislava, Statne nakl. techn. lit., 1955, 851, [1] s., 79, 50 Kčs) (словац.)

74800 К. **Учебник органической химии. 15-е дополненное и исправленное издание. Л а н г е н б е к** (Lehrbuch der organischen Chemie. 15. verb. u. erg. Aufl. L a n g e n b e c k W o l f g a n g. Dresden, Leipzig, Steinkopff, 1955, XVI, 553 S., 16 DM) (нем.)

74801 К. **Учебник органической химии. Изд. 3-е, 4-е, перераб. Б е й е р** (Lehrbuch der organischen Chemie. 3. u. 4. neubearb. Aufl. B e y e r H a n s. Leipzig, Hinzel, 1955, XVII, 690 S., ill., 22.50 DM) (нем.)

74802 К. **Органическая химия. Часть 2. Кислородные и азотистые производные алифатических углеводородов. Изд. 3-е. П р е б е н д о в с к и й** (Chemia organiczna. Cz. 2: Pochodne tlenowe i azotowe weglowodorow alifatycznych. Wyd. 3. P r e b e n d ó w s k i S t a n i s l a w. Warszawa, Nakl. Panstw. Zakl. Wydawn. Lekars., 1955, 361 s., il., 20 zl. (польск.)

74803 К. **Основы органической химии.** Барджеллини (Elementi di chimica organica. Bargellini Guido. Roma. Ed. Studium, 1955, 112 p., 500 L.) (итал.)

74804 К. **Лекции по органической химии. Том I. Изд. перераб.** Канонико (Appunti di chimica organica dalle lezioni di L. C. Vol. I. Nuova edizione intermanete rifatta. Canonica Luigi (Anno accademico 1954—1955). Milano, Tip. D. Cislaghi, 1954, xii, 383 p.) (итал.)

74805 К. **Справочник Бейльштейна по органической химии. Том 27. Изд. 4-е** (Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Bd. 27. 4 Aufl. Hrsg. Richter Friedrich. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1955, XLIV, 1120 S., 380 DM) (нем.)

74806 К. **Новый справочник по органической химии. Формулы, характерные реакции и методы получения основных органических соединений (с многочисленными краткими схемами).** Дель-Буфало (Nuovo formulario di chimica organica. Formule, reazioni caratteristiche e metodi di preparazione dei principali composti organici... e numerosi schemi riassuntivi. Del Bufalo Luciano. Genova, Ed. Libr. univ. Pacetti, 1954, 205 p.) (итал.)

74807 К. **Стереоспецифические реакции аминоспиртов. Новые данные по стереохимии третичных атомов азота.** Кочка (Az amino-alkoholok sztereospecifikus reakciói. Újabb eredmények a tercier nitrogén atom térkémiájaban. Koczka Károly. Kand. értekezés tézisei. Tud. Minösítö Bizottság., 1955, 9 l.) (венг.)

74808 Д. **Физические свойства и строение. Измерение скорости ультразвука в кремнийорганических соединениях. Исследование тетраалкил-, тетраалкокси- и алкилалкоксисиланов.** Каннеблей (Physikalische Eigenschaften und Konstitution. Ultraschallgeschwindigkeitsmessen an siliziumorgan. Verbindungen. Untersuchungen an Tetraalkyl-Tetraalkoxy-und Alkyl-Alkoxysilanen. Kanneblev Günter. Diss., T. U., F. f. allg. Ingenieurwiss., Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1226 (нем.)

74809 Д. **К вопросу о связи строения с окраской. Фенилоги карбамидных красящих веществ.** Швеберг (Beiträge zur Beziehung zwischen Konstitution und Farbe. Über phenyloge Carbonamidfarbstoffe. Schweeberg Hans. Diss, Phil. F., Marburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 11, 810 (нем.)

74810 Д. **Установление строения перхлоруглеводородов, образующихся при дегалогенировании перхлорпропилена, сопровождающемся усложнением молекулы.** Фосс (Konstitutionsaufklarung der bei der aufbauenden Enthalogenierung von Perchlorpropylen entstehenden Perchlorkohlenstoffe. Voss Gerhard E. W. Diss., Naturwiss. F., Würzburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 1086 (нем.)

74811 Д. **Изучение оптически активных производных циклопропана.** Хорняк (A study of optically active cyclopropane derivatives. Hornyak Frederick Mathew. Doct. diss., Florida State Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 335—336 (англ.)

74812 Д. **Стереохимия производных 5,6-дигидро-4Н-фенантро-(с, d, е)-азепина.** Стоун (The stereochemistry of 5,6-dihydro-4H-phenanthr (c, d, e) azepine derivatives. Stone Fred Wilbur. Doct. diss. Univ. Pennsylvania, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 710 (англ.)

74813 Д. **Влияние положения радикалов на оптическую активность.** Шёневальд (Über den Einfluß von Radikalstellen auf die optische Aktivität. Schönewald Günter. Diss., F. F. allg. Ingenieurwiss., T. U., Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 19, 1375 (нем.)

74814 Д. **Влияние образования циклов на оптическое вращение.** Хамермеш (Effect of ring formation on optical rotatory power. Hamermesh Charles Luther. Doct. diss., New. York University, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 1088 (англ.)

Оптическое вращение 2-фенилциклопентанона $[\alpha]_{546}$ 5280 (толуол) в 5 раз превышает таковое для алифатич. аналогов и является самым большим для металлнесодержащих органич. соединений. М. В.

74815 Д. **Асимметрическое восстановление кетонов по Гриньяру.** Уэлш (The asymmetric Grignard reduction of ketones. Welch Frank Joseph, Jr, Doct. diss., Stanford Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 338—339 (англ.)

74816 Д. **Механизм реакции и пространственное протекание асимметрического циангидринового синтеза.** Вильгельм (Über den Reaktionsmechanismus und den sterischen Verlauf der asymmetrischen Cyanhydrin-Synthese. Wilhelm Max. Diss., techn. Wiss ETH, Zürich, 1954), Schweiz. Buch, 1955, **B 55**, № 2, 93 (нем.)

74817 Д. **Реакции отщепления и замещения у *эритро*- и *трео*-2-дейтеро-1,2-дифенилэтанола и его производных.** Келлом (Elimination and replacement reactions of erythro-and threo-2-deutero-1,2-diphenylethanol and derivatives. Kellom David Baker. Doct. diss., Columbia Univ., 1953), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 336 (англ.)

74818 Д. **Стереохимия реакции Дильса—Альдера между циклопентадиеном и производными замещенных *транс*-коричных кислот. Образование трицикленовых производных при бромировании *экзо*-2,5-метилен-1,2,5,6-тетрагидробензойных кислот.** Вер-Ной (The stereochemistry of the Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and substituted *trans*-cinnamic acid derivatives. The formation of nortricyclene derivatives in brominations of *exo*-2-5-methylene-1,2,5,6-tetrahydrobenzoic acids. Ver Nooy Charles Depew III. Doct. diss. Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1500 (англ.)

74819 Д. **Изучение реакции Фриделя—Крафтса: доказательство механизма согласованного замещения при первичном алкилировании ароматических соединений.** Юнг (A study of the Friedel—Crafts reaction: evidence for a concerted displacement mechanism in primary alkylation of aromatic compounds. Jungk Hans. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 6, 976—977 (англ.)

Изучался механизм алкилирования бензола и толуола различными галоидалкилами под действием $AlBr_3$. Исследование изомеризации диалкилбензолов показало, что склонность к изомеризации уменьшается в ряду *трет*-бутил > > изопропил > этил > метил. На основании данных по относительной скорости алкилирования бензола и толуола и данных по распределению изомеров автор делает вывод, что метилирование и этилирование является нуклеофильным замещением; введение изопропильного и третичнобутильного радикалов является ионной р-цией. З. П.

74820 Д. **Доказательство диспропорционирования при реакции ароматического замещения по Фриделю—Крафтсу с высшими галоидными алкилами.** Смут (Evidence for a displacement reaction in the Friedel—Crafts reaction of higher alkyl halides in aromatic substitution. Smoot Charles Richard, Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 5, 709 (англ.)

Кинетически изучено диспропорционирование алкилбензолов при 0° в системе $6Ar : HBr : Al_2Br_6$. Показано, что склонность к миграции уменьшается в ряду *трет*-бутил > < изопропил > этил > метил. Исследована кинетика каталитич. действия $GaBr_3$ на алкилирование бензола и толуола CH_3Br, C_2H_5Br и *н*-C_3H_7Br. Предложены механизмы этих р-ций. Изучены факторы, влияющие на отношение *н*-пропилбензола к изопропилбензолу при алкилировании бензола *н*-пропилзамещенными. З. П.

74821 Д. Некоторые вопросы электронного влияния сульфонильной группы. Носп (Some aspects of the electrical effects of the sulfone group. Knospe Robert Herman. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 701—702 (англ.)

Ряд β-кетосульфонов (I) получен Кляйзеновской конденсацией сложных эфиров к-т с соединениями, у которых группа CH_2 активирована сульфонильной группой. Определены константы диссоциации I. С помощью УФ-спектров изучена вращательная изомерия ряда жирноароматич. сульфонов. М. В.

74822 Д. Изучение некоторых азонитрилов. Нерсасян (A study of some azo nitriles. Nersasian Arthur. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 705—706 (англ.)

Синтезирован ряд азодинитрилов и азохлорнитрилов и изучено влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на скорость распада этих в-в. Показано, что такого рода заместители не оказывают влияния на скорость разложения. Разложение подчиняется ур-нию 1-го порядка и протекает преимущественно по радикальному механизму. М. В.

74823 Д. *п*-Метокситрифенилпропаргиловый спирт и механизм его превращения в метоксирубрен. Вальс (Alcools *p*-méthoxytriphénylpropargyliques, et étude du mécanisme de leur transformation en rubrènes méthoxylés. Valls Jaime. Thèse, Ing.-doct., Paris, 1954, Bibliogr. France, 1955, **144**, № 47, Suppl. thèses, 1954, № 10, 161 (франц.)

См. также: Строение органич. соед. 74149, 74151, 74160, 74381, 74872, 74873. Реакционная способность 74121, 74125, 74128, 74165. Механизмы и кинетика р-ций 74381, 74392—74397, 74408—74415, 74417—74421, 74440, 74443, 74444, 74450, 74454, 74971, 74994—74996

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

74824. Органические синтезы на основе фосгена. Вагане, Вевер (Synthèses organiques à partir du phosgène. Vaganay Jean, Wevert Simone), Mém. poudres, 1955, **37**, 417—432 (франц.)

Приведены примеры р-ций $COCl_2$ (I) со спиртами, фенолами, аминами, органич. к-тами и их ангидридами, альдегидами и др. в-вами, описание лабор. аппаратуры для работы с I: емкостей, реактора, поглотителей выделяющихся газов. Описаны аналитич. методы, применяемые для исследования процесса р-ций с участием I. Е. К.

74825. Приготовление боргидрида алюминия и применение его для восстановления органических веществ. Коллонич, Фукс (Preparation of aluminium borohydride and its applications in organic reductions. Kollonitsch J., Fuchs O.), Nature, 1955, **176**, № 4492, 1081 (англ.)

Описано получение $Al(BH_4)_3$ (I) по ур-нию $2AlCl_3 + 3Ca(BH_4)_2 = 2Al(BH_4)_3 + 3CaCl_2$ в р-ре тетрагидрофурана (II) (см. также РЖХим, 1956, 19148). При использовании $LiBH_4$ выход I уменьшается, при применении $NaBH_4$ I в тех же условиях совершенно не образуется. Из охлажд. до —50° или частично упаренного р-ра I в II выделяется относительно устойчивый кристаллич. комплекс I с II. Р-ры I во II на воздухе не воспламеняются. С помощью I было осуществлено восстановление сложных эфиров, альдегидов и кетонов в соответствующие первичные спирты и восстановление нитрилов (напр., $C_6H_5CH_2CN$ и 3,4-$(CH_3O)_2$-$C_6H_3CH_2CN$) в первичные амины, выход аминов 50—60%. В. В.

74826. Органические реакции, катализируемые светом. IV. Окисление олефинов нитробензолом. Бухи, Эр (Light catalyzed organic reactions. IV. The oxidation of olefins with nitrobenzene. Buchi G., Ayer D. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 689—690 (англ.)

Свет катализирует присоединение нитробензола (I) к олефинам с образованием промежуточного продукта, после разложения которого образуются соответствующие карбонильные соединения и азобензол (II). Освещением смеси I и 2-метилбутена-2 (1 : 4) при 18—20° (ртутная лампа) выделено 12% смеси ацетона и CH_3CHO. Хроматографией остатка выделены N-фенилацетамид, т. пл. 114—115°; II, т. пл. 66°, и нейтр. в-во $C_{18}H_{22}O_2N_2$ (III), т. пл. 169—170°, $\lambda_{макс}$ 246 *мμ* (ε 10 600); кипячением III с HCl (к-той) получены *п*-хлоранилин и ацетон. Освещением смеси I и циклогексена (1 : 3) получены с 10%-ным выходом II и адипиновый альдегид (диоксим, т. пл. 170—172°). При облучении чистого I в паровой фазе выделены нитробензол и *п*-нитрофенол. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68446. Е. Д.

74727. Окисление смесью иодной кислоты и перманганата. IV. Определение положения двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах и эфирах. Рудлов (Periodate-permanganate oxidations. IV. Determination of the position of double bonds in unsaturated fatty acids and esters. Rudloff E. von), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, **33**, № 3, 126—128 (англ.)

Окисление ненасыщ. жирных к-т по двойной связи смесью $NaJO_4$ и каталитич. кол-в $KMnO_4$ при pH 5—10 (предпочтительно 6—9) и т-ре до 40° протекает количественно по ур-нию $RCH{=}CH(CH_2)_n\ COOH + 4O \rightarrow RCOOH + HOOC(CH_2)_nCOOH$ без образования продуктов расщепления. MnO_4^- непрерывно регенерируется за счет JO_4^-. Образовавшиеся дикарбоновые к-ты C_5—C_{13} определяют методом распределительной хроматографии на SiO_2 (100 меш) по методу A, описанному ранее (Recueil trav. chim., 1950, **69**, 439); монокарбоновые к-ты C_6—C_{18} хроматографируют по несколько измененной прописи Б, см. РЖХим, 1956, 22782. 0,5 ммоля олеиновой к-ты (I) и 1,5 ммоля K_2CO_3 в 100 *мл* воды добавляют к 100 *мл* водн. р-ра, 3,9 ммоля $NaJO_4$ и 1 *мл* 0,1 *M* $KMnO_4$. Через 20—24 часа добавляют 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и $NaHSO_3$ в кол-ве, достаточном для восстановления JO_4^-, JO_3^- и J_2 до J^-, экстрагируют 16—20 час. эфиром. Половину эфир. р-ра выпаривают досуха, растворяют в C_6H_6 и хроматографируют по методу А. Вторую половину оттитровывают 0,05 н. р-ром NaOH в CH_3OH (по фенолфталеину), испаряют досуха, добавляют 2—3 капли 50%-ной H_3PO_4, 1 *мл* гексана и 1 *г* Na_2SO_4, через 5 час. хроматографируют гексановую вытяжку (содержащую монокарбоновые к-ты) по методу Б. Если исследуемые в-ва не растворимы в водн. р-рах K_2CO_3, их начальные конц-ии уменьшают вдвое (элаидиновая к-та (II)) или предварительно растворяют к-ту в 10—20 *мл* пиридина (эруковая к-та (III), метиловые эфиры к-т). Колич. результаты (>98%) получают для I, II, III, эйкозеновой, 10-ундеценовой и линолевой к-т (в более разб. р-ре). Для метиллинолеата р-ция идет на 95—96%. Нерастворимые метилолеат и триолеин не окисляются количественно даже в присутствии пиридина. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68783. Б. М.

74828. Определение положения двойных связей периодатно-перманганатным реактивом. Рудлов (Determination of the position of double bonds with the periodate-permanganate reagent. Rudloff E. von), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 4, 8, 10 (англ.)

Разб. р-р $NaJO_4$, содержащий каталитич. кол-во $KMnO_4$, окисляет органич. соединения, напр. олеиновую к-ту, по двойной связи в более полном соответствии со стехиометрич. ур-нием $RCH{=}CHR' + 4O \rightarrow RCOOH + R'COOH$, чем при обычном окислении посредством $KMnO_4$. При т-ре до 40° и pH от 6 до 10 $NaJO_4$ регенерирует $KMnO_4$ быстрее, чем последний расходуется, и таким образом при окислении сохраняется постоянная и небольшая конц-ия $KMnO_4$. Дана методика определения непредельных к-т, разработаны методики микроаналитич. определения концевых

CH_2-групп и определения изопропилиденовых групп. Экспериментальные и числовые результаты см. РЖХим, 1956, 50634, 68783. Б. М.

74829. Роль N-бромсукцинимида в образовании сопряженных систем в жирных кислотах. Нанавати, Натх, Аггарвал (N-bromosuccinimide in the production of conjugation in fatty acids. Nanavati D. D., Nath Bhola, Aggarwal J. S.), Chemistry and Industry, 1956, № 3, 82—83 (англ.)

Установлено, что метиловые эфиры олеиновой (**I**), петроселиновой (**II**), эруковой (**III**), стеароловой (**IV**) и бегеноловой (**V**) к-т бромируются эквимолекулярным колвом N-бромсукцинимида (**VI**) в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ (катализатор) в аллильное положение. Последующее термич. отщепление HBr ведет к образованию с выходом 30—40%: из **I** $CH_3(CH_2)_5CH = CHCH = CH(CH_2)_7COOCH_3$ или $CH_3(CH_2)_7CH = CHCH = CH(CH_2)_5COOCH_3$; из **II** $CH_3(CH_2)_8CH = CHCH = CH(CH_2)_4COOCH_3$ или $CH_3(CH_2)_{10}CH = CHCH = CH(CH_2)_2COOCH_3$; из **III** $CH_3(CH_2)_5CH = CHCH = CH(CH_2)_{11}COOCH_3$ или $CH_3(CH_2)_7CH = CHCH = CH(CH_2)_9COOCH_3$ или смесей указанных изомеров; для всех этих в-в $\lambda_{макс}$ 231 *мμ*. При использовании 3—4-кратного избытка **VI** образуются небольшие кол-ва в-в, имеющих $\lambda_{макс}$ 230 и 268 *мμ*, что указывает на наличие диенов и триенов, однако разделить их не удалось. **IV** и **V** дают соответственно: $CH_3(CH_2)_5CH = CHC \equiv C(CH_2)_7COOCH_3$ или $CH_3(CH_2)_7C \equiv CCH = CH(CH_2)_5COOCH_3$ и $CH_3(CH_2)_5CH = CHC \equiv C(CH_2)_{11}COOCH_3$ или $CH_3(CH_2)_7C \equiv CCH = CH(CH_2)_9COOCH_3$ (или их смеси) с $\lambda_{макс}$ 228 *мμ*, указывающим на наличие сопряженных $C = C$ и $C \equiv C$ связей (РЖХим, 1956, 13042), что подтверждают также ИК-спектры. Т. А.

74830. Кислотно-катализированный распад хлор- и фторформиатов. Наканиси, Майерс, Дженсен (Acid-catalyzed decomposition of chloro- and fluoroformates. Nakanishi Susumu, Myers Terrell C., Jensen Elwood V.), J. Amer. Chem., Soc., 1955, 77, № 19, 5033—5034 (англ.)

Показано, что BF_3 является эффективным катализатором распада хлор- и фторформиатов этилового, изопропилового, циклопентилового и циклогексилового спиртов с образованием соответствующих алкилгалоидов. Разложение циклопентилхлорформиата (**I**) сопровождается образованием заметного кол-ва циклопентена, а распад циклич. фторформиатов — образованием более высококипящих продуктов. Выделение CO_2 в присутствии BF_3 из изопропил- и циклогексилфторформиата происходит при 20°, а из **I** даже при 0°. А. Р.

74831. Фторорганические соединения. IV. Молекулярные комплексы пиридин-фтористый водород. Накахаси, Янагава (Organic fluorine compounds (IV). Molecular complex of pyridinehydrogen fluoride. Nakanishi Susumu, Yanagawa Tetsunosuke), Doshisha Engng Rev., 1956, 6, № 4, 212—217 (англ.; рез. япон.)

Синтезированы молекулярные комплексы $C_5H_5N \cdot 3HF \cdot H_2O$ (**I**) и $C_6H_5NH_2 \cdot 3HF \cdot H_2O$ (**II**). Проведено электрометрич. титрование **I** и **II**, а также сняты их УФ-спектры при различных значениях pH. 12 *г* пиридина и 22,4 *г* 50%-ной HF смешивают и упаривают на водяной бане при 60—70°. При добавлении ацетона выпадают кристаллы **I**, выход 80,2%. После сублимации при 80° т. пл. 154—163°. 16 *г* 50%-ной HF добавляют к 9,31 *г* анилина при охлаждении водой. При охлаждении льдом выпадают кристаллы **II**, выход 67,4%, т. пл. 64—68° (после сублимации). С. И.

74832. Гексадекатриин-5,8,11. Генслер, Махадеван (Hexadecatriyne-5,8,11. Gensler Walter J., Mahadevan A. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 78, № 1, 167—169 (англ.)

Гексалекатриин-5,8,11 (**I**) получен р-цией нонадиин-1,4-илмагнийбромида с 1-бромгептином-2 (**II**), а также взаимодействием гексинилмагнийбромида (**III**) с 1,4-дибромбутином-2 (**IV**). Не удалось получить **I** из $MgBrC \equiv CMgBr$ и **II**. 0,234 моля ноналиина-1,4 в 50 *мл* эфира прибавляют в атмосфере N_2 за 1,5 часа к C_2H_5MgBr (из 4,86 *г* Mg) в 100 *мл* эфира, через 1 час добавляют 0,5 *г* CuCl и затем за 30 мин. 0,16 моля **II** в 50 *мл* эфира, кипятят 70 час., разлагают льдом и конц. HCl, выход **I** 72%, т. кип. 102—105°/0,12 *мм*, 100—103°/0,05—0,08 *мм*, $n^{25}D$ 1,4819, d^{25} 0,8660. Р-цией ди-*п*-толуолсульфокислого эфира бутиндиола-1,4, с безводн. $CaBr_2$ в 100%-ном спирте-$CHCl_3$ (20 час., ~20°) получают **IV**, выход 90%, т. кип. 54—59°/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5847. 0,135 моля **IV** в 50 *мл* эфира прибавляют к р-ру **III** (из 6,29 *г* Mg, 0,33 моля C_2H_5Br и 0,33 моля гексина-1) в 250 *мл* эфира, кипятят 20 час., добавляют 0,75 *г* CuCl, кипятят 72 часа, выделяют **I** с выходом 64%. **I** исключительно чувствителен к действию воздуха. Приведены кривая ИК-спектра и данные УФ-спектра **I**; суля по спектроскопич. данным, **I** содержит примесь алленового соединения. Гилрированием **I** над Pt (из PtO_2) получен гексалекан, выход 78%, т. кип. 105—105,5°/1 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4336. А. Ф.

74833. Получение и строение нонадиина-1,4. Генслер, Махадеван, Казелла (Preparation and constitution of nonadiyne-1,4. Gensler Walter J., Mahadevan A. P., Casella Joseph, Jr), J. Amer. Chem., Soc., 1956, 78, № 1, 163—167 (англ.)

Реакцией гексинилмагнийбромила с бромистым пропаргилом (**I**) в присутствии CuCl получен ноналиин-1,4 (**II**), содержащий в качестве примеси алленовое соединение; из продуктов р-ции выделено немного долекатриина-1, 4, 7 (**III**). К 0,66 *г-атома* Mg в 250 *мл* эфира лобавляли 0,8 моля C_2H_5Br в 100 *мл* эфира и 0,8 моля гексина-1 в 100 *мл* эфира (в атмосфере N_2), затем прибавляли 2 *г* CuCl и при кипячении вводили за 12 час. 0,53 моля **I**, кипятили еще 48 час., выделяли **II**, выход 56%, считая на **I**, т. кип. 83—84°/41 *мм*, $n^{25}D$ 1,4518, d^{25} 0,81117, и **III**, выхол 9,1%, т. кип. 89—90°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4994. **II** быстро темнеет на воздухе, дает Ag- и Cu-производные. 4 *г* **II** в 25 *мл* спирта лобавляли к 60 *мл* 1,4 *М* щел. р-ра HgJ_2, выделяли Hg-производное (**IV**), выхол 93%, т. пл. 109—111°. **II** после обработки р-ром NaOH лает **IV** с выхолом лишь 42%, что свидетельствует об изомеризации **II** под влиянием щелочи. Из **II** гилрированием над Pt (из PtO_2) получен нонан, а из **III** — долекан. При озонировании **II** образуется валериановая к-та. В ИК-спектре **II** имеется пик при 5,15 μ; этот пик сохраняется в дейтерированном образце **II** и свидетельствует о наличии алленового соединения в кол-ве 0—7%. Получить трикозадиин-1,4 р-цией эйкозина-1 с Mg и **I** не удалось. А. Ф.

74834. Полиацетиленовые соединения. Сообщение IX. Щелочное и кислое присоединение к полиинам. Больман, Фие (Polyacetylenverbindungen. IX. Mitteilung: Alkalische und saure Addition an Polyine. Bohlmann Ferdinand, Viehe Heinz-Günter), Chem. Ber., 1955, 88, № 7, 1017—1027 (нем.)

Метанол присоединяется к полиинам в щел. среде с образованием эфиров моноенолов, причем скорость присоединения возрастает с увеличением числа сопряженных тройных связей; скорость присоединения CH_3OH понижается для замещ. полиинов $R(C \equiv C)_n R$, где $R=CH_3$, и еще в большей степени, где $R = (CH_3)_3C$. В случае диметилтетраацетилена (**I**) удается выделить эфир моноенола в виде *цис*- и *транс*-изомеров; оба изомера при озонолизе дают октатриин-2,4,6-карбоновую к-ту (**II**); оба изомера полимеризуются на свету. Присоединение CH_3OH к полиинам является псевдомономолекулярной р-цией и протекает через образование кумулированных

структур $RC^{+}\{=[C=C]_n=\}^{-}CR$; образование таких структур, очевидно, облегчается при увеличении числа сопряженных тройных связей. Однако незамещ. кумулены, напр., кумулированный пентаен, не присоединяют спиртов в подобных условиях. Вода присоединяется к полиинам в кислой среде, причем скорость присоединения уменьшается с возрастанием числа сопряженных тройных связей. Авторы объясняют это тем, что р-ция присоединения воды протекает через присоединение катализатора (Hg^{2+} или H_2SO_4) к тройной связи, а с увеличением числа сопряженных тройных связей ацетиленовый характер полиина ослабляется, так как различие между тройной и простой связью все более сглаживается. Диметилдиацетилен (**III**) в присутствии $HgSO_4$ присоединяет воду с образованием смеси пропионилацетона (**IV**) (80%) и ацетонилацетона (**V**) (10%); кроме того, образуются следы дипропионила (**VI**); в то же время присоединение воды к **III** в присутствии H_2SO_4 идет с образованием только **IV** (через гексин-2-он-4). Ди-*трет*-бутилдиацетилен (**VII**) и диметилтриацетилен (**VIII**) присоединяют воду в присутствии H_2SO_4 также с образованием сопряженного ацетиленкетона; **VII** присоединяет воду в присутствии $HgSO_4$ с образованием смеси $(CH_3)_3CCOCH_2COCH_2C(CH_3)_3$ (**IX**) (90%) и $(CH_3)_3CCOCH_2CH_2COC(CH_3)_3$ (**X**) (10%). Строение кетона, полученного при гидратации **VIII** в присутствии $HgSO_4$, точно не установлено. **I** в условиях р-ции гидратации полностью разрушается, а ди-*трет*-бутилпентаацетилен (**XI**) в присутствии H_2SO_4 или $HgSO_4$ совсем не присоединяет воду и возвращается неизмененным. В р-ции гидратации пространственные затруднения также играют отрицательную роль. Р-р 0,234 *г* **XI** и 0,33 *г* Na в 33 *мл* CH_3OH кипятят 2,5 часа, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток растворяют в петр. эфире (ПЭ) и хроматографируют на Al_2O_3, вымывая ПЭ, получают 50 *мг* метилового эфира 2,2,13,13-тетраметилтетрадекатетраин-3,5,7,9-ен-11-ола-12, т. пл. 114—115° (из ПЭ, при —50°); $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 262, 276,5, 318,5, 335, 357,5 *мμ* (ε 37 200, 67 500, 17000, 26 500, 21 000). Р-р 0,97 *г* **I** и 0,9 *г* Na в 175 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток дважды хроматографируют, при вымывании ПЭ получают два изомерных метиловых эфира декатриин-2,4,6-ен-8-ола-9 (**XIIа** и **XIIб**): сначала получают 500 *мг* **XIIа**, т. пл. 71° (из ПЭ): $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 242,5, 253, 281, 298,5, 317, 339,7 *мμ* (ε 53 800, 79 000, 8000, 14 800, 20 200, 14 800); из следующей фракции ПЭ получают 250 *мг* **XIIб**, т. пл. 61° (из ПЭ); $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 245, 256,5, 283,5, 301, 320, 342,5 *мμ* (ε 44500, 58500, 6500, 12700, 17800, 13400). 0,1 *г* **XIIа** озонируют в 20 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ при —60°, р-ритель удаляют, остаток нагревают 10 мин. при 100° со смесью 10%-ной H_2O_2 и тетрагидрофурана (**XIII**), встряхивают с $NaHCO_3$, подкисляют, получают **II**. Продукт р-ции **II** и CH_2N_2 хроматографируют на Al_2O_3, вымывая смесью C_6H_6-ПЭ, получают метиловый эфир **II**, т. пл. 157° (из ПЭ, при —100°); $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 224, 257,5, 272,5, 288,5, 307, 328,5 *мμ* (ε 72 000, 900, 1700, 3200, 3900, 2500). При озонировании **XIIб** получают тоже **II**. Р-р 0,5 *г* **VIII** и 0,375 *г* Na в 75 *мл* CH_3OH нагревают в ампуле 3 часа при 100°, обрабатывают аналогично **XII**, получают метиловый эфир октадиин-2,4-ен-6-ола-7, т. пл. 43—46° (из ПЭ, при — 50°); $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 222, 264,5, 277, 292,5 *мμ* (ε 27 400, 10 700, 15 000, 12 000); ИК-спектр: $C\equiv C$ 2230, 2155, 2050; $C=C$ 1635; OR 1207 *см*$^{-1}$. Смесь 3 *г* **III**, 50 *мл* CH_3OH и 10 *г* KOH нагревают в ампуле 14 час. при 120°; после обычной обработки получают 3,9 *г* метилового эфира гексин-2-ен-4-ола-5, т. кип. 160—170°; $\lambda_{макс}$ (в CH_3OH) 236,5 *мμ* (ε 10400); ИК-спектр; $C\equiv C$ 2210, 2075, 2035; $C=C$ 1630; OR 1240 *см*$^{-1}$. К 30 *мл* конц. H_2SO_4 при энергичном перемешивании и охлаждении прибавляют 5 *г* **III**, через 45 мин. выливают на лед и экстрагируют эфиром, **IV** удаляют встряхиванием с 20%-ным KOH, из эфирного р-ра получают гексин-2-он-4, выход 45%, т. кип. 145—146°; динитрофенилгидразон, т. пл. 164° (из CH_3OH). Смесь 0,5 *г* **III**, 10 *мл* CH_3OH, 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 250 *мг* $HgSO_4$ кипятят 2,5 часа и перегоняют с паром; дистиллат делят на 3 части и из каждой части получают 150 *мг* *бис*-динитрофенилгидразона **V**, т. пл. 275°, 180 *мг* Cu-соли **IV** и небольшое кол-во дисемикарбазона **VI**. Р-р 0,5 *г* **VIII** в 6 *мл* **XIII** прибавляют к 15 *мл* конц. H_2SO_4, смесь перемешивают 0,5 часа при 20°, выливают на лед, продукт хроматографируют, вымывая смесью ПЭ-C_6H_6 (1 : 4), получают 134 *мг* октадиин-2,4-она-6, т. кип. 30°/0,5 *мм*, т. пл. —10°; динитрофенилгидразон, т. пл. 149° (из CH_3OH). Смесь 1 *г* **VIII**, 20 *мл* CH_3OH, 20 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 2,5 *г* $HgSO_4$ кипятят 3 часа, перегоняют с водяным паром, дистиллат экстрагируют эфиром, получают 250 *мг* кетона с т. кип. 50°/0,2 *мм*, который хроматографируют на Al_2O_3 и еще раз перегоняют; динитрофенилгидразон, т. пл. 250° (из $CHCl_3$ - CH_3OH). 1 *г* **VII** растворяют в 10 *мл* конц. H_2SO_4, р-р нагревают 10 мин. при 60°, выливают на лед, получают 0,5 *г* 2,2,7,7-тетраметилоктин-3-она-5, т. кип. 60°/0,05 *мм*; динитрофенилгидразон, т. пл. 137—138° (из сп.). Смесь 1 *г* **VII**, 20 *мл* CH_3OH, 10 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 1 *г* $HgSO_4$ нагревают в ампуле 15 час. при 100°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток растворяют в 25 *мл* CH_3OH; к 10 *мл* р-ра в CH_3OH прибавляют $Cu(CH_3COO)_2$, получают 450 *мг* Cu-соли **IX**, т. пл. 144—146°, из которой при действии 20%-ной H_2SO_4 получают **IX**, т. кип. ~90°/15 *мм*, т. пл. 28°. 5 *мл* р-ра в CH_3OH кипятят с 500 *мг* динитрофенилгидразина и 0,5 *мл* HCl (к-та) в 50 *мл* CH_3OH, получают 65 *мг* *бис*-динитрофенилгидразона **X**, т. пл. 260—270° (разл., из $CHCl_3$-CH_3OH). Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 71836. Г. Ш.

74835. Некоторые закономерности при термическом хлорировании *н*-додекана. Галанина Р. С., Некрасов А. С., Докл. АН СССР, 1956, 108, № 2, 251—252

н-Додекан (т. кип. 216°, *d* 0,7588), выделенный из нефти методом экстрактивной кристаллизации с карбамидом, подвергали термич. хлорированию в проточной системе в паровой фазе. Лучший выход монохлоридов (98,8%) получен при 280°, объемной скорости 25 *л/л. час* и 10-кратном избытке *н*-додекана. При разгонке монохлоридной фракции на колонке (40 теоретич. тарелок) получен *перв*-$ClC_{12}H_{25}$, выход 48%, т. кип. 241—244°, $n^{20}D$ 1,4420, d_4^{20} 0,8600, и *втор*-$ClC_{12}H_{25}$, выход 52%, т. кип. 231—238°, n^{20} *D* 1,4390, d_4^{20} 0,8655. И. Ц.

74836. Неопентилиодид. Корнблум, Ифленд (Neopentyl iodide. Kornblum Nathan, Iffland Don C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6653—6654 (англ.)

Неопентилиодид, получаемый из неопентилового спирта, трифенилфосфита и CH_3J (см. РЖХим, 1954, 21656), содержит ~6% *трет*-$C_5H_{11}J$. Для получения чистого препарата р-цию ведут, как описано, но перед конечной перегонкой реакционную смесь перемешивают 5 час. с тремя объемами воды, органич. часть отделяют и взбалтывают 1 час. с равным объемом 0,1 н. р-ра $AgNO_3$, выход 53—57%, т. кип. 70—71°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,4888. Чистота препарата подтверждена спектрометрически. Предложен возможный механизм р-ции. А. К.

74837. Метанолиз моноглицеридов при образовании аддуктов с мочевиной. Эйлуорд, Вуд (Methanolysis of monoglycerides during urea adduct formation. Aylward Francis, Wood P. D. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 46, 1479 (англ.)

Показано, что при получении аддукта из моностеаринового эфира глицерина (**I**) и мочевины (**II**) в среде 90%-ного CH_3OH (с целью очистки **I**) происходит значительный метанолиз **I** с образованием метилового эфира стеариновой к-ты (**III**) и глицерина. 325 *г* продажного **I** (39% моностеарина) растворяют при 60° в 5 *л* 90%-ного CH_3OH, охлаждают до 30°, через 30 мин. быстро фильтруют. Фильтрат (содержит 80% моностеарина) нагревают до 60° при перемешивании с 1250 *г* **II**, затем оставляют на 17 час. при −20°; осадок, промытый сухим эфиром, весит 409 *г* и содержит 103 *г* в-ва с содержанием моностеарина 34% (вместо 80—90%). В полученном аддукте, после его разложения и последующей разгонки, найден **III**. Если р-ция **I** с **II** проводится быстро (<30 мин.), метанолиз не происходит и **I** может быть целиком возвращен. А. Ф.

74838. Алкилортоформиаты. Эриксон (Alkyl orthoformates. Erickson John G.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 11, 1573—1576 (англ.)

Метил-(**I**), этил-(**II**) и бутилортоформиаты (**III**) синтезированы из HCN, HCl и соответствующих спиртов в одну стадию по видоизмененному методу Пиннера (Pinner, «Die Imidoäther und ihre Derivative», Berlin, 1892). Бурная р-ция с HCl (к-той) предотвращается тем, что: А) через охлаждаемую смесь спирта и HCN медленно пропускают HCl (газ); Б) смешивают холодные спирт. р-ры HCN и HCl. В случае Б р-ция протекает спокойно даже при быстром смешении реагентов. Выход $HC(OR)_3$ возрастает с увеличением отношения HCN : HCl до 4 : 1 и ROH : HCl до 6 : 1. Повышенное кол-во HCN приводит к появлению высококипящих диалкоксиацетонитрилов, образующихся при катализируемой к-тами р-ции между $HC(OR)_3$ и HCN. В пределах 0—30° выход **I**—**III** не зависит от т-ры. Добавка $ZnCl_2$, $HgCl_2$ или $(CH_3)_4NCl$ в момент смешения реагентов или добавка эфирата BF_3 через 20 час. после смешения оказывает отрицательное влияние на выход продукта. Полезна добавка $ZnCl_2$ в стадии разделения (после отгонки HCN). А) В смесь 18 молей CH_3OH и 6 молей HCN пропускают (20—22°, 6 час.) 2,01 моля HCl, выдерживают 38 час. при 20—22°, охлаждают до 5° и перегонкой фильтрата получают **I**, выход 39,5%, т. кип. 102°, $n^{25}D$ 1,3770, и 19,0 *г* высококипящего остатка (ВО); Б) В течение 1,5 часа растворяют при 5° в 410 *г* CH_3OH 1,53 моля HCl (газа), быстро добавляют охлажд. до 0° р-р 7,5 моля HCN в 600 *г* CH_3OH. Через 90 час. выделяют **I**, выход 50,2%, и 11 *г* ВО. По методу Б из 1,67 моля HCl, 8,33 моля HCN и 35 молей CH_3OH получают, добавляя к смеси (после отгонки HCN) 0,5 *г* $ZnCl_2$, **I**, выход 54,7%, и 1 *г* ВО. По методу Б из 1 моля HCl, 3 молей HCN и 9 молей C_2H_5OH (24°, 44 часа) получают **II**, выход 22,9%, т. кип. 147°, $n^{20}D$ 1,3900, и 33 *г* ВО. Аналогично из C_4H_9OH получают (24°, 66 час.) **III**, выход 42,5%, т. кип. 247°, $n^{25}D$ 1,4160, и 32,1 *г* ВО. Б. М.

74839. Восстановление перхлорбутанона до 1-Н-пентахлорбутен-3-она-2. Рёдиг, Беккер Notiz über die Reduktion von Perchlor-butanon zu 1-H-Pentachlorbuten-(3)-on-(2). Roedig Alfred, Becker Hans Joachim), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 906—908 (нем.)

Реакция $CCl_3COCCl_2CCl_3$ (**I**) с Al-стружками в эфире с последующим разложением водой приводит к образованию $CHCl_2COCCl{=}CCl_2$ (**II**), вероятно, через промежуточное Al-органич. соединение. Аналогичная обработка **I** Mg-стружками также приводит к **II**, но препаративно неудобна. **II** с Al-стружками далее не дехлорируется. Строение **II** доказано хлорированием до $CHCl_2COCCl_2CCl_3$ (**III**), превращением с PCl_5 в $Cl_2CHCCl_2CCl{=}CCl_2$ и расщеплением действием NH_3 с образованием $CHCl_2COOH$ и $CCl_2{=}CHCl$ (т. кип. 87°, $n^{17}D$ 1,4791). **I** при недостатке Al или при обработке фенилгидразином дает **III**, таким образом, Cl-Н-обмен может протекать без предварительного образования С=С-связи. Хлорированием 65,5 *г* $CH_3COC_2H_5$ (160°, 200 час.) получен **I**, выход 72%, т. кип. 143°/13 *мм*, т. пл. 25,5° (из петр. эф.), n_D^{20} 1,5406 и перхлороктандион-3,6, выход 23,5 *г*, т. пл. 111°. 70 *г* **I** в 350 *мл* абс. эфира, 22 *г* Al-стружек и 0,5 *г* $AlCl_3$ кипятят 12 час., отделяют Al, р-р выливают в смесь льда и разб. H_2SO_4; выход **II** 85%, т. кип. 99—100°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5442. Из 52 *г* **I** и 2,7 *г* Al-стружек (12 час.) получено 3,7 *г* **III**, т. пл. 37—38°. 7 *г* **II** и 15 *мл* жидкого Cl_2 оставляют в запаянной трубке 3 дня, смесь продувают воздухом, при разгонке выделяют **III**, выход 88%, т. кип. 123—125°/13 *мм*, 100—107°/2,5 *мм*, т. пл. 38,5° (из петр. эф.). Ср. РЖХим, 1956, 22354. Е. Ц.

74840. Влияние галогенидов металлов на избирательное гидрирование ненасыщенных кетонов в присутствии никеля Ренея. Хосино, Мията (ラネーニッケル觸媒による不飽 和ケトンの選擇水素添加における金屬ハライドの効果. 星合和夫, 宮田次郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Jndustrs. Chem. Sec., 1956, **59**, № 2, 236—239 (япон.)

Добавка KJ, BaJ_2, CdJ_2 или NiJ_2 при гидрировании окиси мезитила, бензальацетона или изофорона (**I**) в *н*-бутаноле в присутствии скелетного Ni при обычной т-ре и давлении позволяет осуществить избирательное гидрирование двойной связи. Оптимальная конц-ия галогенида металла зависит от природы металла и гидрируемого в-ва. Увеличение конц-ии галогенида металла приводит к снижению скорости гидрирования. Наилучшие результаты дали добавки KJ и BaJ_2: труднее всего осуществить избирательное гидрирование **I**. Л. Я.

74841. Геометрическая изомерия некоторых ненасыщенных алифатических кетонов. Хатт, Ламбертон (Geometric isomerism in some unsaturated aliphatic ketones. Hatt H. H., Lamberton J. A.), Austral J. Chem., 1955, **8**, № 4, 506—511 (англ.)

Установлено, что получение кетонов нагреванием ненасыщ. жирных к-т в присутствии металлов (или окисей металлов) приводит к образованию смеси *цис-цис* и *транс-транс*-форм с преобладанием последней. Кетоны, относящиеся к *цис-цис*-классу, могут быть получены следующими методами. Метод А. Конденсацией хлорангидридов к-т в присутствии $(CH_3)_3N$ (Sauer J. C., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2444; Org. Synth., 1951, **31**, 68). Образующуюся β-кетокислоту без дальнейшей очистки расщепляют 15%-ным NaOH в 90%-ном спирте. После отгонки спирта и разбавления водой кетон извлекают петр. эфиром, упаренную вытяжку хроматографируют на Al_2O_3. Метод Б. Р-р 0,05 моля $RCOOCH_3$ в 30 *мл* ксилола прибавляют к р-ру 0,025 моля C_2H_5ONa в 70 *мл* ксилола, кипятят с медленной отгонкой ксилола, остаток (через 6 час.) кипятят 30 мин. с 100 *мл* 5%-ного KOH в 90%-ном спирте (далее по методу А); получены олеон (**I**), выход 30%, т. пл. 28—29° (из ацетона при 0°), и прочие кетоны с выходом 60—70%: эрукон (**II**), т. пл. 50—51° (из ацетона), элаидон (**III**), т. пл. 73—74° (из бзл. + сп.), брассидон (**IV**) (по методу А), т. пл. 83—84° (из ацетона, затем из бзл. + сп.), $(CH_2{=}CH(CH_2)_8)_2CO$ (**V**), т. пл. 49—50° (гидрирование **V** в смеси C_6H_6 + сп. дает генэйкозанон-11, т. пл. 63—64° (из CH_3OH)). Восстановление **V** по Кижнеру—Вольфу в этиленгликоле дает генэйкозадиен-1,2. Метод В. Смесь 5 *г* олеиновой к-ты и 0,5 *г* порошка Fe нагревают 2 часа при 330° в атмосфере N_2, извлекают петр. эфиром (далее по методу А), т. пл. **I** 59—63°; на основании ИК-спектра показано, что продукт содержит 70% *транс-транс*-формы. Смесь 3,5 *г* **I**, 21 *мл* воды, 9 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) и 0,1 *г* $NaNO_2$ перемешивают несколько минут при 40—50°, выход **III** 0,25 *г*. **II** в этих условиях дает **IV**. Строение **I** доказано окислением в *трео*-$(CH_3(CH_2)_7CHOHCHOH(CH_2)_7)_2CO$ (**VI**). Суспензия 1 *г* **I** в 3 *мл* 98%-ной HCOOH + 0,5 *г* 30%-ной H_2O_2 перемешивают 3 часа при 40°, HCOOH удаляют в вакууме, остаток нагревают 1 час на бане с 10%-ным NaOH, выход **VI** 0,5 *г*, т. пл. 115° (из этилацетата). **III** дает в этих условиях *эритро*-**VI**. **II** дает *трео*-$(CH_3(CH_2)_7CHOHCHOH(CH_2)_{11})_2CO$ (**VII**), **IV** дает соответствующий *эритро*-**VII**. Р-р 0,8 *г* *трео*-**VI** в 40 *мл* спирта окисляют р-ром 0,8 *г*

KJO_4 в 40 *мл* 1 н. H_2SO_4, с паром отгоняют нонаналь; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 104—105°. Продукт окисления, не перегоняющийся с паром, окисляют $KMnO_4$ в ацетоне, полученную к-ту этерифицируют CH_2N_2, р-р продукта в петр. эфире хроматографируют на Al_2O_3, омылением фракции, элюированной C_6H_6, получают $(HOOC(CH_2)_7)_2CO$ (**VIII**), т. пл. 111—113° (из бзл.). Из **V** в этих условиях получают $(CH_3OOC(CH_2)_8)_2CO$, т. пл. 63—64° (из петр. эф.). Озонолиз **III** в CCl_4 и последующее окисление щел. р-ром H_2O_2 дает **VIII**. Все т-ры плавления исправлены. О. О.

74842. Кристаллизация умеренно растворимых органических кислот. Ф и л л и п с (Crystallization of sparingly soluble organic acids. P h i l l i p s M. A.), Chem. Age, 1956, **74**, № 1911, 483—484 (англ.)

Предложено 2 способа очистки больших кол-в (>50 *кг*) плохо растворимых в обычных р-рителях органич. к-т через их Na-соли. С п о с о б А. Конц. водн. р-р щелочи прибавляют при перемешивании к горячей суспензии к-ты в спирте, Na-соль отделяют, снова растворяют в воде, подкисляют минер. к-той, выпадает очищ. органич. к-та. Способ А удобен в случае к-т, содержащих легко гидролизующиеся функциональные группы, напр., 3-ацетамидо-4-оксифениларсиновая к-та (**I**), 4-нитро-2-оксифениларсиновая и ее изомеры и др. С п о с о б Б. К-ту суспендируют в горячей воде, прибавляют эквимолярное кол-во NaOH, добавлением NaCl осаждают Na-соль, которую отделяют, снова растворяют в воде и обработкой незначительным избытком минер. к-ты осаждают к-ту. 275 *г* неочищ. **I** суспендируют в 1,5 *л* кипящего спирта, приливают ~330 *мл* 10%-ного NaOH до pH ~5—6, кипятят с 10 *г* древесного угля 1 час, отфильтровывают, нагревают до 90° и быстро приливают 15—16%-ную HCl до слабокислой р-ции, **I** отделяют, промывают водой и сушат при ~70°, выход **I** 90%. К суспензии 275 *г* неочищ. **I** в 600 *мл* воды при 60° прибавляют 42 *г* NaOH в 200 *мл* воды, разбавляют до 1 *л*, нагревают до ~90—95°, добавляют 200 *г* NaCl и оставляют стоять на холоду (~10—12 час.), Na-соль **I** отфильтровывают, обрабатывают насыщ. р-ром NaCl, снова отделяют и растворяют в 2,5 *л* кипящей воды с примесью NaOH, полученный р-р кипятят 10 мин. с 10 *г* древесного угля, фильтруют, из р-ра после аналогичной методу А обработки выделяют **I**, выход ~90%. Суспензию 123 *г* неочищ. никотиновой к-ты (**II**) в 500 *мл* спирта обрабатывают р-ром 34 *г* NaOH в воде (~70°, перемешивание), р-р кипятят 30 мин. с 5 *г* древесного угля, фильтруют, фильтрат подкисляют 20%-ной H_2SO_4 при ~70°, по охлаждении **II** отделяют, промывают водой и высушивают в вакууме при ~50°, выход 94%, т. пл. 232—234°. Аналогично очищают и изоникотиновую к-ту. О. Н.

74843. Синтез карбоновых кислот из олефинов и окиси углерода. Ш м и ц (Synthèse des acides carboxyliques à partir d'oléfines et d'anhydride carbonique. S c h m i t z P. M. E d m.), Techn. et applic. pétrole, 1956, 11, № 120, 4260—4261 (франц.)

74844. Превращение эруковой кислоты в брассидиновую действием азотистой кислоты. Р а н к о в, П о п о в (Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure durch salpetrige Säure. R a n k o f f G., P o p o w A.), Докл. Болгар. АН 1955, **8**, № 4, 13—15 (нем.; рез. русс.)

Эруковая к-та (**I**) при обработке этилнитритом (**II**) изомеризуется в брассидиновую к-ту (**III**). К р-ру 10 *г* **I** в 40 *мл* абс. спирта прибавляют 10% **II** (считая на **I**), смесь оставляют на 24 часа при 0°, выход **III** 45—50%, т. пл. 61° (из сп.); иодное число 74,1. И. Ц.

74845. Количественное исследование продуктов окисления олеиновой кислоты газообразным O_2. К и н г (A quantitative study of the autoxidation products of oleic acid. K i n g G e o r g e), J. Chem. Soc., 1956, March, 587—593 (англ.)

Окисление олеиновой к-ты (**I**) газообразным O_2 протекает при 49 и 78° в том же направлении, что и ранее изученное (РЖХим, 1956, 39477) окисление элаидиновой к-ты (**II**). Однако в отсутствие Co-катализатора из **I** образуются обе формы 9,10-диоксистеариновой к-ты, между тем как **II** дает лишь более высокоплавящуюся *эритро*-форму. Окисление велось также и при ~20°. Максим. выход газо- и парообразных продуктов в *г* на 100 *г* **I** в отсутствие катализатора (**а**) и в присутствии 0,5% Co (**б**): 20°, 28 дней, **а**, CO_2-следы, HCOOH — следы; 20°, 28 дней, **б**, CO_2 0,72, HCOOH 0,52,; 49°, 28 дней, **а**, CO_2 2,23, HCOOH 0,53; 49°, 7 дней, **б**, CO_2 10,5, HCOOH 0,86; 78°, 8 дней, **а**, CO_2 4,71, HCOOH 1,11; 78°, 32 часа, **б**, CO_2, 10,3, HCOOH 0,13. Наибольший выход некоторых продуктов окисления в % от общего кол-ва негазообразных продуктов: 8- и 11-кетоолеиновые к-ты 15,6% (при 0,5% Co, за 14 дней, т-ра 20°). Оксикетокислоты (в пересчете на $C_{18}H_{34}O_4$) 10,6% (без катализатора, 8 дней, 78°). Другие кетокислоты, в пересчете на $C_{18}H_{32}O_3$, 13,3% (0,5% Co, 32 часа, 78°); эпоксистеариновая к-та 17,0% (0,5% Co, 3 дня, 49°); диоксистеариновая к-та 8,5% (без катализатора, 28 дней, 49°). Гидроперекись олеиновой к-ты 10,8% (без катализатора, 21 день, 49°). Продукты расщепления (нонановая, азелаиновая и другие к-ты) — 37,3% (0,5% Co, 7 дней, 49°). Б. М.

74846. Превращение карбоновых кислот в их α-метилгомологи путем перегруппировки диазоэтилкетонов по Вольфу. Б а л е н о в и ч, Я м б р е ш и ч (Conversion of carboxylic acids into their α-methyl homologues via the Wolff rearrangement of diazoethylketones. B a l e n o v i ć K., J a m b r e š i ć I.), Chemistry and Industry, 1955, № 51, 1673 (англ.)

Проведено превращение карбоновых к-т в их α-метилгомологи (МГ) по описанному ранее методу (Eistert, Angew. Chem., 1941, **54**, 99, 124, 308). При перегруппировке соответствующих диазоэтилкетонов в анилине (15—20 мин., 90—100°) в присутствии Ag_2O получают анилид МГ, кислый гидролиз которого дает МГ. Получены α-метил-β-аланин из глицина, выход 91%; гидратроповая к-та из C_6H_5COOH. И. М.

74847. Химическое строение и фармакологическое действие α,β-замещенных $\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида. Б о л ь ц е (Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung α,β-substituierter $\Delta^{\alpha,\beta}$-Butenolide. B o l t z e K a r l - H e i n z.), Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Math.-naturwiss. Reihe, 1954—1955, **4**, № 6, 545—549 (нем.)

Разбирается связь между хим. строением, фармакологич. действием и растворимостью α,β-замещ. $\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолида. Синтезированы α-*н*-бутил- и α-бензил-β-окси-$\Delta^{\alpha,\beta}$-бутенолид, обладающие хорошей растворимостью, но слабой фармакологич. активностью. В. З.

74848. К исследованию бутенолида (Сообщение 2. Р а м б о, Д ю ш е (Contribution à l'étude du buténolide (2-e mémoire). R a m b a u d R e n é, D u c h e r S u z a n n e), Bull. Soc. Chim. France, 1956, № 3, 466—476 (франц.)

С целью выяснения механизма р-ции образования бутенолида (**I**) из $CH_2ClCHClCH_2COOH$ (**II**) изучено взаимодействие **II** и $CH_2ClCHOHCH_2COOC_2H_5$ (**III**) (возможный предшественник $OCH_2CHCH_2COOC_2H_5$(**IV**)) с Na_2CO_3. Разработан метод получения **IV** и *транс*-$CH_2OHCH = CHCOOH$ (**Vк**) (здесь и далее **к** — к-та; ее этиловый эфир — **э**). Предложен механизм р-ции Na_2CO_3 с **II**, объясняющий образование наряду с **I** побочных продуктов. При действии Na_2CO_3 на **II** на холоду происходит нейтр-ция с образованием $CH_2ClCHClCH_2COO^-$(**VI**). При 40° в слабощел. среде идут р-ции: **II** ← **VI** → $C^+H_2CHClCH_2COO^-$(A) → $CH_2CHClCH_2COO$ (**VII**) A → $\overset{-}{C}H_2CH = CHCOO^-$ → **I**. При действии небольших конц-ий Na_2CO_3 на **III** при умеренной т-ре образуется **IV**. При небольшом кол-ве Na_2CO_3, но повышении его конц-ии и т-ры **III** → $CH_2OHCH = CHCOOC_2H_5$ (**Vэ**).

При большом кол-ве Na_2CO_3 и высокой его конц-ии **III**→**Vк**. Образование **Vк** объясняют последовательностью р-ций: **III**→**IV**→**Vэ**→**Vк**. В кислой среде протекают р-ции: **III**→ → $CH_2ClCHOHCH_2COOH$ (**IIIк**)→ $CH_2CHOHCH_2COO$ (**VIII**)→ → **I**; **III**→ *цис*-$CH_2ClCH{=}CHCOOH$; **III**→ $CH_2OHCHOHCH_2COOC_2H_5$ (**IXэ**) → $CH_2OHCHOHCH_2COOH$ (**IXк**)→ **VIII**→**I**; **IIIк**→**IXк**→**VIII**→**I**; **IV**→**IXэ**→**VIII**→**I**. Образование продуктов превращения **II** в процессе р-ции контролировалось ацидиметрически и хлорометрически. Органич. продукты р-ции извлекались эфиром и фракционировались. Из 52 *г* **II** после 3 последовательных обработок р-ром Na_2CO_3 (18 *г* Na_2CO_3, 115 *мл* воды, затем 9 *г* соли, 56 *мл* воды и, наконец, 2,6 *г* соли в 16 *мл* воды) в атмосфере CO_2 образовалось: 60% **I**, 9% **VII**, 2% **II** (**VII** не был выделен в чистом виде). Замена Na_2CO_3 на $CaCO_3$ затрудняет лактонизацию **II** и уменьшает выход **I**. 120 *г* **III** 4 раза последовательно обрабатывают р-ром соды (4 *г* Na_2CO_3 в 45 *мл* воды), взбалтывая по 30 мин. при 60—75°. Водн. слой каждый раз тщательно извлекается эфиром. Фракционированием продукта, полученного из объединенных эфирных вытяжек, выделено 26% **IV** и 21% **III**. Из водн. слоя (~1 *л*) по Глаттфельду (Glattfelld, J. Amer. Chem. Soc., 1931, 3164) выделено 6% **VIII**. 15 *г* **IV** перемешивают 1 час при 90° с р-ром 75 *г* Na_2CO_3 в 25 *мл* воды, через ~12 час. извлекают эфиром, фракционируют, выход **Vэ** 6 *г*, т. кип. 119—120°/13 *мм*; 129,5—130°/19,5 *мм*, n^{17} 1,461, d^{17} 1,077. 5 *г* **IV** перемешивают 2 часа при 90° с р-ром 7 *г* Na_2CO_3 в 25 *мл* воды, через ~12 час. подкисляют, после непрерывной экстракции эфиром выделяют **Vк**, выход 2 *г*, т. пл. 107°. 86 *г* **IIIэ** перемешивают 1 час при 90° с р-ром 43 *г* Na_2CO_3 в 120 *мл* воды, обрабатывают, как описано выше, выделяют **Vэ**, выход 14 *г*, т. кип. 118,5—119°/12,5 *мм*, n^{13}, 1,4625, d^{13} 1,080. 30 *г* **IIIэ** взбалтывают 3 часа при 90° с р-ром 45 *г* Na_2CO_3 в 150 *мл* воды, подкисляют (HCl), эфиром извлекают **Vк**, выход (неочищ.) 55%. Из водно-кислотного слоя выделяют **VIII**, выход ~2 *г*. 83 *г* **IIIэ** кипятят 2 часа с 100 *мл* воды и 1 каплей конц. HCl, непрерывно извлекают эфиром, фракционированием выделяют ~20 *г* **VIII** и немного *транс*-$CH_2Cl\text{-}CH{=}CHCOOH$; для разделения их растворяют в воде и обрабатывают K_2CO_3, получают **I**. 8 *г* **VIII** взбалтывают с насыщ. р-ром K_2CO_3, при этом 25% **VIII** превращается в **I** и 50% — в $HOCH_2CHOHCH_2COOK$. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 22358. Е. К.

74849. Синтезы с помощью нитрила акриловой кислоты. XXIV. Изучение сравнительной реакционной способности акрилонитрила с другими α, β-непредельными нитрилами. Яшунский В. Г., Терентьев А. П., Швелов В. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 13, 2457—2464

На примере р-ции взаимодействия с гликоколом (**I**) и восстановлении Na в спирте изучена сравнительная реакционная способность некоторых α,β-непредельных нитрилов (НН) — гомологов и аналогов акрилонитрила (**II**). Результаты взаимодействия НН с **I** в одинаковых условиях оценивались аналитич. методом (РЖХим, 1955, 52243) (перечислены НН, % вхождения в р-цию с **I** за 1 час, за 2 часа): **II**, 100, —; кротононитрил, 14,23; цианистый аллил (**III**), 2,7, 5,3; метакрилонитрил (**IV**), 1,7, 5,0; нитрил циклогексен-1-карбоновой к-ты (**V**), 3, 5, 7, 5; циклогексилиденацетонитрил, 3,7, 7,6; нитрил коричной к-ты (**VI**), 1,4, 4,3. Восстановление НН проводилось в одинаковых условиях в абс. *н*-C_4H_9OH при молярных соотношениях НН: спирт: Na=1 : 40 : 10. Как и при восстановлениии **II** (РЖХим, 1954, 14445), **III** и **IV** образуют два ряда аминов — соответствующие алкиламины и γ-*н*-бутоксиалкиламины; восстановление же **V** и **VI** и β, β′-диметилакрилонитрила (**VII**) приводит только к предельным аминам (перечисляются нитрил, образующиеся амины, выход в %): **II**, $C_3H_7NH_2$, 11,0; $C_4H_9O(CH_2)_3NH_2$, 59,6; **III**, $CH_3(CH_2)_3NH_2$, 23,7; $C_4H_9OCH(CH_3)CH_2CH_2NH_2$, 39,6, т. кип. 78—79°/19 *мм*, n_D^{20} 1,4308, d_4^{20} 0,8442; пикрат, т. пл. 112° (из бзл); **IV**, $CH_3CH(CH_3)CH_2NH_2$, 46,2; $C_4H_9OCH_2CH(CH_3)CH_2NH_2$, 34,6, т. кип. 83—85°/25 *мм*, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,8412; пикрат, т. пл. 63° (из бзл.); **V**, $C_6H_{11}CH_2NH_2$, 50,3; **VI**, $C_6H_5(CH_2)_3NH_2$, 56,4; **VII**, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2NH_2$, 60,5. Сообщение XXIII, см. РЖХим, 1956, 71718. В. Я.

74850. Аминирование и амидирование. Огата (アミン化・小方芳郎), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 2, 55—68 (япон.)

Обзор. Библ. 120 назв. И. Ц.

74851. Получение ацетата 2-оксиэтиламмония. Темин (Preparation of 2-hydroxyethylammonium acetate. Temin Samuel C.) J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 250—251 (англ.)

Изучена р-ция между $(CH_3CO)_2O$ (**I**) и NH_2CH_2OH (**II**); найдено, что в условиях, описанных ранее (Jones, J. Organ. Chem., 1944, 9, 484), образуется не N-ацетилэтаноламин (**III**), а эквимолекулярная смесь **III** и ацетата 2-оксиэтиламмония $CH_3COO^{-}{}^{+}NH_3CH_2CH_2OH$ (**IV**), которую разделяют перегонкой в вакууме. При дальнейшем нагревании (макс. т-ра 210°) **IV** превращается в **III** (т. кип. 137—138°/0,5 *мм* $n^{25}D$ 1,4701; 3,5-динитробензоат, т. пл. 164—165°). Вакуумная разгонка эквимолекулярной смеси **I** и **II** без предварительного нагревания дает с колич. выходом **IV**, т. кип. 103—104°/0,7 *мм*, т. пл. 65—66° (гигроскопичен); пикрат, т. пл. 158—160°; дибензоат, т. пл. 88—89°, *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 84,5—85.0°. А. К.

74852. Восстановление никелем Ренея. Часть VI. Алкилирование аминов спиртами в присутствии никеля Ренея. Гао, Тилак, Венкатараман (Raney nickel reductions: Part VI. Alkylation of amines with alcohols in the presence of raney nickel. Kao G. N., Tilak B. D., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B — C**) **14**, № 12, B624—B631 (англ.)

Исследована р-ция алкилирования первичных аминов спиртами в присутствии скелетного Ni. Установлено, что первичные ариламины дают в условиях р-ции вторичные алкилариламины. Циклогексанол (**I**) образует циклогексиламин и дициклогексиламин (**II**). Алкилирование первичных алкиламинов приводит к смеси вторичных аминов. Этиленгликоль с *о*-фенилендиамином образует в качестве одного из продуктов р-ции 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин (**III**). Смесь первичного ариламина, скелетного Ni и соответствующего спирта нагревают до исчезновения р-ции на первичный ариламин (диазотирование). Смесь аминов, полученную после удаления спирта, очищают перегонкой в вакууме и анализируют тозилированием по Гинсбергу. 10 *г* *n*-толуидина (**IV**), 10 *г* скелетного Ni кипятят: а) с 200 *мл* C_2H_5OH, 2 часа, выход $C_2H_5NHC_6H_4CH_3$ (**V**) 88,2%; б) с CH_3OH р-ция не идет; в) с 200 *мл* *н*-C_3H_7OH, 2 часа, выход *н*-$C_3H_7NHC_6H_4CH_3$ 89,8% (т. кип. N-*н*-пропил-N-тозил-**IV** 158—160°/0,2 *мм*); г) с 200 *мл* *н*-$C_6H_{13}OH$ (**VI**), 7 час., 100°, выход *н*-$C_6H_{13}NHC_6H_4CH_3$ (**VII**) 58,6% (т. кип. N-*н*-C_6H_{13}-N-тозил-**IV** 205—210°/1 *мм*; т. пл. N-*н*-C_6H_{13}-N-β-антрахинонил-**IV** 138°) и *н*-$C_6H_{11}NHC_6H_4CH_3$ (**VIII**) 30,6%; д) с 100 *мл* **VI** кипятят 18 час., выход **VII** 30,8% и **VIII** 62,3%; е) с 200 *мл* $(CH_3)_2CHOH$, 24 часа, выход $(CH_3)_2CHNHC_6H_4CH_3$ 48,1%; ж) с 200 *мл* **I**, 50 *г* скелетного Ni, 100°, выход *цикло*-$C_6H_{11}NHC_6H_4CH_3$ 46,6%, 4-метил-**II** 19,7% (т. пл. N-циклогексил-N-4-метилциклогексил-N′-фенилмочевины 156—157° (из *н*-гексана)); з) с 200 *мл* *н*-$C_{12}H_{25}OH$, 100°, 22 часа, выход *н*-$C_{12}H_{25}NHC_6H_4CH_3$ 50,5% (т. пл. N-додецил-N-тозил-**IV** 41—42° (из сп.); т. пл. *н*-додецил-**IV** 55—55,5° (из *н*-гексана)). 10 *г* анилина (**IX**), 10 *г* скелетного Ni, 200 *мл* C_2H_5OH кипятят 4,5 часа, выход $C_2H_5NHC_6H_5$ (**X**) 80%, **II** 46,2%. 5 *г* **IX**, 50 *г* скелетного Ni, 200 *мл* **II**, 100°, 11 час., выход *цикло*-C_6H_{11}-NHC_6H_5 21,2%, **II** 46,2%. С *м*-2-ксилидином р-ция

не идет (т. пл. N-тозил-*м*-2-ксилидина 135—136° (из CH_3OH). 5 *г* *n*-$NH_2C_6H_4COOH$, 50 *г* скелетного Ni, 500 *мл* C_2H_5OH кипятят 3,5 часа, выход *n*-$C_2H_5NHC_6H_4COOH$ 69,7%. 5 *г* дегидротио-**IV**, 50 *г* скелетного Ni, 500 *мл* C_2H_5OH выдерживают сначала 4,5 часа при 0—5°, затем 15 час. при 28—30°, выход **V** 88,9%. 5 *г* бензиланилина, 50 *г* скелетного Ni, 200 *мл* C_2H_5OH, 28—30°, 7,5 часа, в качестве главного продукта образуется **X**. Алкиламины алкилировали в присутствии спирта и без него (полнота превращения первичного амина определялась пробой Римини, присутствие вторичных аминов пробой Симона). Отфильтрованную реакционную смесь промывают спиртом, фильтрат подкисляют, отгоняют спирт, остаток подщелачивают, извлекают эфиром, фракционируют. Полученные амины охарактеризованы т-рами плавления соотв. производных A·NRR′, где A = α-$C_{10}H_7NHCO$. 10 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$ (**XI**), 80 *мл* C_2H_5OH, 10 *г* скелетного Ni кипятят 3,5 часа, получают $C_2H_5NHC_4H_9$, $(C_4H_9)_2NH$ и $(C_2H_5)_2NC_4H_9$; т. пл. A·N $(C_2H_5)C_4H_9$-*н* 124—125°, т. пл. A·N $(C_4H_9)_2$ 127—128° 5 *г* **XI**, 10 *мл* воды, 5 *г* скелетного Ni, 36 час., 26—28°, получают: $(C_4H_9)_2NH$, $(C_4H_9)_3N$, т. пл. пикрата 105°. 20 *г* циклогексиламина (**XII**), 200 *мл* C_2H_5OH, 20 *г* скелетного Ni кипятят 14 час., получают этилциклогексиламин и **II**. 16 *г* **XII**, 10 *мл* воды, 15 *г* скелетного Ni, 10 час., 130—140°, получают **I** и **II**. **III** был получен для сравнения гидрированием хиноксалина, т. кип. 130°/3 *мм*. Часть V см. РЖХим, 1956, 32477. О. О.

74853. **Синтез 1-аминогенэйкозана.** Станачев, Прощтеник (Synthesis of 1-aminoheneicosane. Stanačev N. Ž., Proštenik M.), Arhiv kemiju, 1955, 27, № 4, 203—205 (англ.; рез. хорв.)

Показано, что разработанный ранее метод (РЖХим, 1955, 5589) применим для получения 1-аминоалканов с длинной цепью. Из β-кетоэфира, образующегося при конденсации хлорангидрида ε-фталоиламинокапроновой к-ты (**I**) с дибензиловым эфиром тетрадецилмалоновой к-ты (**II**), получен (гидрогенолиз; декарбоксилирование) 1-фталоиламиногенэйкозанон-6 (**III**); восстановление **III** по Хуан-Минлону дало 1-аминогенэйкозан (**IV**). При использовании вместо **I** хлорангидрида ε-бензоиламинокапроновой к-ты (**V**) с малым выходом получен 1-бензоиламиногенэйкозанон-6 (**VI**). Из ε-аминокапроновой к-ты и фталевого ангидрида (по 68 ммоля) получают (135—140°, 2 часа) ε-фталоиламинокапроновую к-ту (выход 59,5%, т. пл. 107° из воды), 2,52 *г* которой кипятят с 10 *мл* $SOCl_2$ 1 час; выход **I** 52,3%, т. кип. 175—178°/0,2 *мм*. Добавляют **II** к Na-порошку (по 22,5 ммоля в 50 *мл* C_6H_6), кипятят 0,5 часа, добавляют (~20°), 22,5 ммоля **I**, перемешивают 5 час. и выливают в 300 *мл* слегка подкисленной (H_2SO_4) ледяной воды. Экстрагируют C_6H_6, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток в 50 *мл* спирта гидрируют над Pd/$BaSO_4$ (10%-ным, 2 *г*; ~20°, 1 *ат*, ~20 час.), выпавшие кристаллы кипятят 5 мин. с 250 *мл* спирта и упаривают досуха; получают **III**, выход 19,8%, т. пл. 83—84° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 59—60° (из сп.). Смесь 500 *мг* **III**, 10 *мл* этиленгликоля, 1 *мл* гидразингидрата и 1 *г* KOH нагревают 1,5 часа при 140° и 2,5 часа при 230—240°, выливают в воду и **IV** извлекают эфиром, выход 65,4%, т. пл. 93—94° (из сп.); оксалат, т. пл. 170—172° (из сп., разл.). **V** (из 10 *г* к-ты и $(COCl)_2$ в C_6H_6) конденсируют с дигетрагидропираниловым эфиром натртетрадецилмалоновой к-ты (из 165 ммолей дигидропирана, 55 ммолей тетрадецилмалоновой к-ты и 1,27 *г* Na), продукты р-ции хроматографируют на Al_2O_3; получают **VI**, выход 2,7%, т. пл. 94—95° (из сп.). О. О.

74854. **Восстановление некоторых фталаминовых кислот алюмогидридом лития.** Сунко (The reduction of some phthalamic acids with lithium aluminum hydride. Sunko D. E.), Arhiv kemiju, 1955, 27, № 4, 183—187 (англ.; рез. хорв.)

С целью разработки метода элиминирования фталоильной группы в α-фталимидокетонах (РЖХим, 1955, 5589 и пред. реф.) 2-фталимидооктадекан (**I**) и (—)-2-фталимидооктадеканон-3 (**II**) подвергались щел. гидролизу и полученные 2-(*o*-карбоксибензамидо)-октадекан (**III**) и соответственно (—)-2-(*o*-карбоксибензамидо)-октадеканон-3 (**IV**) восстанавливались $LiAlH_4$. При восстановлении **III** получены 2-(*o*-оксиметилбензамидо)-октадекан (**V**) и 2-(*o*-оксиметилбензамино)-октадекан (**VI**) (~1 : 1); из **IV** получен только (+)-2-(*o*-оксиметилбензамидо)-октадеканол-3 (**VII**). Гидролиз **V** и **VII** и последующее ацилирование образовавшихся аминов дало 2-ацетамидооктадекан (**VIII**) и 2-бензамидо-3-оксиоктадекан (**IX**). **VIII** получен также гидрогенолизом **VI**. Смешивают 1 *г* **I**, 10 *мл* спирта и 4 *мл* 17%-ного спирт. KOH, через 24 часа добавляют 12 *мл* 2 н. H_2SO_4, выход **III** 91%, т. пл. 110—111° (из сп.). 600 *мг* **II** восстанавливают в гильзе микроэкстрактора (600 *мг* $LiAlH_4$ в 40 *мл* эфира, ~10 час.), **V** и **VI** извлекают эфиром; из эфир. р-ра получают **V**, выход 43,8%, т. пл. 98—99° (из петр. эф.). Маточный р-р упаривают досуха, остаток растворяют в 1 *мл* абс. спирта и прибавляют к теплому р-ру 100 *мл* щавелевой к-ты в 1 *мл* спирта; при охлаждении получают оксалат **VI**, выход 180 *мг* (неочищ.), т. пл. 154—155° (из абс. сп.), который омыляют 2 н. Na_2CO_3 **VI**, светложелтое масло. Р-р 227 *мг* **V** в 5 *мл* 10%-ной метанольной H_2SO_4 кипятят 24 часа, подщелачивают водн. KOH, эфиром извлекают 2-аминооктадекан (**X**), выход 91,6% (неочищ.), ацетилированием которого (см. РЖХим, 1956, 22366) получают **VIII**, т. пл. 80—81,5° (из сп.). Р-р после извлечения эфиром подкисляют 5 н. H_2SO_4, извлекают эфиром фталид, выход 61 *мг*, т. пл. 73° (из водн. сп.). К суспензии 1 *г* Pd/$BaSO_4$ в 15 *мл* спирта добавляют теплый р-р 184 *мг* оксалата **VI** в 15 *мл* спирта, гидрируют (~20°, 1 *ат*) до прекращения поглощения H_2, получают оксалат **X**, выход 96,4% (неочищ.); омылением и последующим ацетилированием получают **VIII**. **IV** (получают аналогично **III** из 1 *г* **II**), выход 87% (неочищ.), т. пл. 117—118,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{19}D$—2,32° (*c* 2,33; хлф.). 0,957 *мг* **IV** восстанавливают 1 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* терагидрофурана (кипячение 2 часа), эфиром извлекают **VII**, выход 77,4% (неочищ.), т. пл. 96—97° (из петр. эф.), $[\alpha]^{20}D + 1,7°$ (*c* 2,04; хлф.). Неочищ. амин, полученный аналогично **X** из 148 *мг* **VII**, встряхивают с 0,08 *мл* C_6H_5COCl и 1 *мл* 2 н. NaOH 20 мин., выход **IX** 95% (неочищ.), т. пл. 95—97° (из петр. эф., затем из ацетонитрила), $[\alpha]^{20}D$—3,3° (*c* 0,78; хлф.). О. О.

74855. **Использование триэтиламина для приготовления диэтиламиноэтиловых эфиров.** Джульяно, Стейн (L'impiego della trietilammina nella preparazione di esteri dietilamminoetilici. Giuliano R., Stein M. L.), Farmaco. Ed. scient., 1956, 11, № 1, 3—9 (итал.; рез. англ.)

Предложен способ получения диэтиламиноэтиловых эфиров к-т конденсацией свободной к-ты с диэтиламиноэтилхлоридом (**I**) в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (**II**). 0,01 моля *n*-аминобензойной к-ты, 30 *мл* этилацетата, 0,012 моля хлоргидрата **I** в 5 *мл* спирта и 0,024 моля **II** кипятят 1 час., фильтруют, упаривают в вакууме, получают диэтиламиноэтиловый эфир *n*-аминобензойной к-ты, выход колич., т. пл. 58—60°. Аналогично получены: диэтиламиноэтиловый эфир циклопентанол-1-карбоновой-1 к-ты (**III**), т. кип. 120—122°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 144—145°; диэтиламиноэтиловый эфир 1-фенил-4-диэтиламиноэтилпиразолон-5-карбоновой-3 к-ты; хлоргидрат, т. пл. 200—201°. **III** бензоилируют C_6H_5COCl в 4 н. Na_2CO_3, на следующий день извлекают эфиром, добавляют HCl, получают хлоргидрат диэтиламиноэтилового эфира 1-бензоилоксициклопентанкарбоновой-1 к-ты, т. пл. 123°. Действием на **III** в пиридине *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ (кипячение 1 час) получают диэтиламиноэтиловый эфир 1-*n*-нитробензоилоксициклопентанкарбоновой-1 к-ты (**IV**); хлоргидрат, т. пл. 172,5° (из абс. сп.). Через р-р 1,8 *г* хлоргидрата **IV** в спирте + 1 *мл* конц. NH_4OH пропускают до насыщения H_2S, нагревают, на водяной бане 1 час, вновь пропускают H_2S, фильтруют, удаляют р-ритель, растворяют в разб. HCl, фильтруют

подщелачивают р-ром NaOH, извлекают эфиром, выделяют в виде сульфата диэтиламиноэтиловый эфир 1-*n*-аминобензоилоксициклопентанкарбоновой-1 к-ты (**V**); сульфат, т. пл. 184, 5° (из сп.). 1-фенил-3-метилпиразолон кипятят 1 час с 1 молем хлоргидрата **I** и 2 молями **II** в этилацетате, получают 1-фенил-3-метил-4-диэтиламиноэтилпиразолон, т. кип. 185—190°/3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 145—146°; пикрат, т. пл. 115,5° (из сп.). Все полученные диэтиламиноэтиловые эфиры имеют слабое местноанестетич. действие; более интенсивное, но кратковременное действие имеет **V**. Л. Я.

74856. Идентификация аминов. II. Фтальимидометильные производные первичных и вторичных аминов. Хейн, Уинстед, Блэр (Identification of amines. II. Phthalimidomethyl derivatives of primary and secondary amines. Heine Harold W., Winstead Meldrum B., Blair Robert P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 672—674 (англ.)

Предложенная ранее для идентификации первичных ароматич. аминов конденсация их с CH_2O (**I**) и фталимидом (**II**) распространена на алифатич. и вторичные ароматич. амины. Из первичных ариламинов получены N-(ариламинометил)-фталимиды $COC_6H_4CONCH_2NHR$ (**III**) (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 9770), из вторичных алифатич. и ароматич. аминов — замещ. фталимиды типа $COC_6H_4CONCH_2NRR'$ (**IV**). При конденсации первичных алифатич. аминов с **I** и **II** образуются *бис*-(фталимидометил)-алкиламины $(COC_6H_4CONCH_2)_2NR$ (**V**). 0,0204 моля **II** в 35 *мл* спирта кипятят с 2 *мл* 37%-ного **I**, прибавляют 0,023 моля амина и кипятят 0,5—1 час. Синтезированы следующие **III** и **IV** (приведены исходный амин, выход в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель): *м*-аминоацетофенон, 82, 147—148,5 (сп.); 2-амино-3,5-дииодбензойная к-та, 40, 195—197 (сп.); *n*-аминогиппуровая к-та, 68, 211 (разл.; сп.); *n*-амино-N-метилацетанилид, 32, 203—203,5 (сп.); *n*-аминофенол, 55, 159—160 (сп.); *n*-аминофенилуксусная к-та, 27, 151—152 (сп.); *о*-аминофенилэтанол, 39, 162—163 (сп); *n*-аминопропиофенон, 57, 145,5—146,5 (сп.); 3-аминохинолин, 57, 190,5—191,5 (сп.); *n*-*втор*-амиланилин, 17, 102—103,5 (ацетон-петр. эф.); 2-анилиноэтанол, 23, 95,5—96 (сп.); 4-бром-2-метиланилин, 45, 167—169 (диоксан-петр. эф.); 5-хлор-2-метоксианилин, 37, 152,5—153,5 (сп.); 3-хлор-2-метиланилин, 48, 194—194,5 (диоксан-петр. эф.); 3-хлор-4-метиланилин, 61, 179—180 (сп.-ацетон); 5-хлор-2-метиланилин, 23, 192—193 (диоксан-петр. эф.); *n*, *n'*-диаминодифенилметан, 63, 208—210 (нитробензол-петр. эф.); диизоамиламин, 33, 52—53 (сп.); дибензиламин, 53, 145—146,5 (сп.); 2,6-дибром-4-аминофенол, 53, 166—168 (разл.; диоксан-петр-эф); диизобутиламин, 73, 63—64 (сп.); 2,5-диэтоксианилин, 17, 89—91 (сп.); N, N-диэтил-*n*-фенилендиамин, 62, 101—102 (сп.); ди-*н*-пропиламин, 12, 37—38 (сп.); N-этиланилин, 58, 80—81,5 (сп.); этиловый эфир антраниловой к-ты, 45, 151,5—152,5 (сп.); N-этил-*М*-толуидин, 40, 82—83,5 (сп.); N-метиланилин, 64, 93 (сп.); N-метил-*м*-толуидин, 40, 92—93,5 (сп.); N-метил-*n*-толуидин, 58, 105—108 (сп.); 2-нафтиламин, 63, 170—171 (162—163) (диоксан-петр. эф.); *м*-фенетидин, 65, 170—171 (диоксан-петр. эф.); *n*-фенилазоанилин, 50, 196,5—197,5 (диоксан-петр. эф.); N-фенилбензиламин, 76, 164—165 (сп.-диоксан); *n*-фенилендиамин, 51,245—247 (разл.) (258) (нитробензол-петр. эф.); пиперидин, 23, 119,5—120,5 (ацетон-петр. эф.); пирролидин, 59, 123—124 (сп.). **V** получены кипячением (15 мин.) 0,0105 моля первичных алифатич. аминов с **I** и **II** в 10 *мл* спирта. Синтезированы следующие **V** (приведены исходный амин, выход в %, т. пл. в °С (из ацетона)): аллиламин, 68, 125—126; N-аминоэтилморфолин, 23, 185—186; 2-амино-4-метилпентан, 29, 122—123 (сп.); N-аминопропилморфолин, —, 119—121; бензиламин, 79, 187—188 (диоксан-петр. эф.); *н*-бутиламин, 63, 143—144; изобутиламин, 83,156,5—157,5; *втор*-бутиламин, 42, 188—190 (диоксан-петр. эф.); додециламин, 43, 69,5—70; этиламин, 90, 172—174 (диоксан-петр. эф.); 2-этилгексиламин, 53, 154—155; *н*-гептиламин, 55, 111—111,5; гексадециламин, 30, 82—82,5; *н*-гексиламин, 44, 108,5—109,5; 3-метоксипропиламин, 60, 114—115; метиламин, 67, 216—218 (диоксан-петр. эф.); октадециламин, 49, 77—79; 3-изопропоксипропиламин, 55, 120,5—121; *н*-пропиламин, 60, 145,5—146,5; изопропиламин, 58, 166—167,5; тетрадециламин, 38, 78,5—79. Т. Е.

74857. Исследование в области производных двухосновных карбоновых кислот. Сообщение XIII. Диалкиламиноэтиламиды моноалкиловых эфиров янтарной кислоты. Минджоян А. Л., Минджоян О. Л., Гаспарян О. Е., Докл. АН АрмССР, 1956, **22**, № 1, 23—28

В поисках в-в, обладающих курареподобной активностью, синтезированы эфироаминоамиды общей ф-лы $ROOC(CH_2)_2CONH(CH_2)_2N(R')_2$ (**I**). 45 *г* янтарного ангидрида и 21 *г* абс. спирта нагревают при ~100° 1 час, по охлаждении обрабатывают насыщ. р-ром K_2CO_3, эфиром извлекают $C_2H_5OOC(CH_2)_2COOH$ (**II**), выход 42,4%, т. кип. 123°/1 *мм*. 25 *г* **II** действием 20 *г* $SOCl_2$ (12 час., ~20° и 3 часа, 30—40°) превращают в $ROOC(CH_2)_2COCl$ (**III**), $R = C_2H_5$, выход 82%, т. кип. 89—91°/2 *мм*. Р-цию получения **III** ($R = C_6H_5$ и $R =$ *изо*-C_3H_7) проводят в среде абс. эфира при нагревании (15 мин.). К 9 *г* **III** ($R = C_2H_5$) в 30 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют при охлаждении 5,5 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2NH_2$ в 30 *мл* C_6H_6, нагревают 1 час при ~20°, промывают насыщ. р-ром K_2CO_3, бензолом извлекают **I** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$), выход 47,5%, т. кип. 145—147°/1 *мм*, n_D^{20} 1,461, d_4^{20} 1,0537; хлоргидрат, т. пл. 195—196°; оксалат, т. пл. 189—190°; иодметилат, т. пл. 284—285°; иодэтилат, т. пл. 202—203°. Аналогично получены другие **I**, $R' = CH_3$ (здесь и далее приведены R, выходы в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}, т-ры плавления в °С хлоргидрата, оксалата, иодметилата и иодэтилата): CH_3, 28, 118—120/2, 1,467, 1,0871, 172—173, 190—191, 300—301, 204—205; C_3H_7, 71, 132—133/3, 1,449, 1,0187, 192—193, 185—186, 262—263, 204—205; $(CH_3)_2CH$, 44,4, 121—123/1, 1,462, 1,0523, 196—197, 188—189, 283—284, 183—184; C_4H_9, 67,4, 125—127/1, 1,463, 1,0578, 193—194, 193—194, 285—286, 205—206; $(CH_3)_2CHCH_2$, 38, 127—128/1, 1,464, 1,0635, 180—181, 192—193, 289—290, 209—210; C_5H_{11}, 72,7, 126—128/1, 1,449, 0,9952, 194—195, 187—188, 273—274, 196—197; $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 64, 143—145/2, 1,447, 0,9966, 176—177, 193—194, 283—284, 201—202; C_6H_{11} (цикло), 63, 143—150/2, 1, 4685, 1,0359, 188—189, 191—192, 274—275, 194—195; C_6H_5, 67,5,151—153/1, 1,4916, 1,1277, 193—194, 191—192, 296—297, 210—211. Получены **I** ($R' = C_2H_5$): CH_3, 65,3, 136—137/1, 1,468, 1,0388, 196—197, 196—197, 100—101, 161—162, 163—164; C_2H_5, 58,4, 134—135/3, 1,466, 1,0324, 202—203, 92, 157—158, 168—169; C_3H_7, 58,4, 125—127/1,5, 1,467, 1,0316, 199—200, 94—95, 165—166, 170—171; $(CH_3)_2CH$, 69,6, 135—137/3, 1,458, 1,0124, 197—198, 93—94, 154—155, 170—171; C_4H_9, 63,7, 147—148/1, 1,459, 1,0155, 201—202, 98—99, 165—166, 168—169; $(CH_3)_2CHCH_2$, 37,9, 142—143/1, 1,459, 1,0121, 191—195, 96—98, 165—166, 166—168; C_5H_{11}, 59,4, 154—156/1, 1,445, 0,9781, 207—208, 95—96, 169—170, 163—164; $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 57,2, 155—157/2, 1,460, 0,9952, 207—208, 92—93, 163—164, 170—171; C_6H_{11} (цикло), 52,6, 154—155/1, 1,467, 1,0039, 203—204, 89—90, 168—169, 169—171; C_6H_5, 73,1, 141—142/1, 1,481, 1,0544, 191—192, 99—100, 151—152, 167—168. Оксалаты получались в р-ре абс. эфира и спирта, хлоргидраты, иодметилаты и иодэтилаты — в среде эфира. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 43103. Е. Ц.

74858. Присоединение азид-иона к эпоксидам. Ингем, Петти, Никольс (The addition of azide

ion to epoxides. Ingham John D., Petty Walter L., Nichols Peter L., Jr.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 3, 373—375 (англ.)

Разработано три метода получения азидоспиртов взаимодействием NaN_3 (**I**) с соответствующими эпоксидами (Э); получены 1-азидопропанол-2 (**II**), 1-азидопропандиол-2,3 (**III**), 1-азидо-3-хлорпропанол (**IV**) и глицидилазид (**V**). А. К смеси 7 молей **I** и 6,25 моля Э в 1,5 *л* H_2O добавляют в течение 6 час. 70%-ную $HClO_4$ при 25—30° и pH 6—9, смесь сохраняют при 0° ~12 час. и извлекают азидоспирт CH_2Cl_2. Б. К охлажд. до 0—5° р-ру 0,8 моля $Mg(ClO_4)_2$ и 1,8 моля **I** в 700 *мл* H_2O добавляют 1,3 моля Э, перемешивают 20 мин., выдерживают в холодильнике ~12 час, отфильтровывают $Mg(OH)_2$ и выделяют азидоспирт. В. Смесь р-ра 1,54 моля **I** в 250 *мл* воды и 1 моля Э перемешивают ~12 час. (последние 3 часа при 35°) и извлекают CH_2Cl_2. Перечислены в-во, методика, выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}: **II**, В, 70, 72—74/21, 1,4533, 1,060, **III**, А, 65 92—95/0,3, 1,4892, 1,2581, **IV**, Б, 75 (или А, 60), 44—48/0,5, 1,4918, 1,291; **V**, —, 86, 37—39/8, 1,4530, 1,129. Нитрованием **V** превращен в 1-азидо-3-нитратопропанол-2 (**VI**), выход 45%, т. кип. 88/1 *мм*, $n^{25}D$, 1,4861, d_4^{25} 1,3636. Выход **VI** по методу Б 80%. Б. М.

74859. Синтез некоторых O-замещенных производных оксигуанидина и оксибигуанида. Найберг, Кристенсен (The synthesis of certain O-substituted derivatives of hydroxyguanidine and hydroxybiguanide. Nyberg David D., Christensen Bert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 781—783 (англ.)

Синтезированы соединения общих ф-л $RONHC(=NH)NH_2$ (**I**) и $RONHC(=NH)NHC(=NH)NH_2 \cdot H_2SO_4$ (**II**). Смесь 0,3 моля 85%-ного KOH в 125 *мл* абс. спирта, 0,3 моля оксиуретана (Fuller A. T., King H., J. Chem. Soc., 1947, 963) и 0,3 моля $CH_2JCH_2CH(CH_3)CH_3$ кипятят 5—6 час., охлаждают, добавляют равный объем эфира, после осаждения KJ фильтруют, упаривают, получают 3-метилбутоксиуретан (**III**), выход 68%, т. кип. 104—107°/4 *мм*. Полученный **III** кипятят 1—1,5 часа со 100 *мл* воды и 50 *г* KOH, охлаждают, извлекают 150 *мл* эфира, получают CH_3CH-$(CH_3)CH_2CH_2ONH_2$ (**IV**), выход 40—60%, т. кип. 130—132°; из эфирной вытяжки (извлекают 100 *мл* 3 н. HCl, водн. слой упаривают досуха, остаток растворяют в горячей смеси абс. спирта и $CH_3COOC_2H_5$ (1 : 1), фильтруют, добавляют 150 *мл* $CH_3COOC_2H_5$) получают хлоргидрат **IV**, выход 38%, т. пл. 115—116,5°. К 0,0106 моля сульфата $CH_3SC(=NH)NH_2$ (**V**) в 30—40 *мл* воды добавляют по каплям при 80° 0,0213 моля $C_3H_7ONH_2$ в 10 *мл* воды, выдерживают 2 часа при 80°, кипятят 1 час, упаривают в вакууме, остаток кипятят 2—3 мин. с 40 *мл* абс. спирта, охлаждают, фильтруют, упаривают в вакууме, выход 2 **I** · H_2SO_4 (R= =*н*-C_3H_7)35%, т. пл. 123—125° (из сп.-*изо*-C_3H_7OH). Аналогично из 0,0235 моля *изо*-$C_3H_7ONH_2$ и 0,0117 моля **V** получают $H_2SO_4 \cdot 2$ **I** (R = *изо*-C_3H_7), выход 35%, т. пл. 176—179° (из абс. сп.), а из 0,0102 моля $C_2H_5ONH_2$ и 0,046 моля **V** (после первого упаривания остаток извлекают CH_3OH) — $H_2SO_4 \cdot 2$ **I** (R = C_2H_5), выход 46%, т. пл. 124—126° (из абс. сп.). 0,0125 моля **V** и 0,025 моля **IV** в 50 *мл* 50%-ного спирта кипятят 3 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* смеси эфир-абс. спирт (1 : 1), через ~12 час. фильтруют, после удаления р-рителей добавляют 4 *г* NH_4NO_3 в 25 *мл* воды, выдерживают 12 час при 0°, выход нитрата **I** (R = *изо*-C_5H_{11}) 70%, т. пл. 92—94° (разл., из воды), получить сульфат не удается. Смесь 0,027 моля $NH_2C(=NH)NHCN$, 0,0125 моля $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,025 моля $C_2H_5ONH_2 \cdot HCl$, 50 *мл* воды и 20 *мл* 1,25 н. NaOH перемешивают 9 час. при 70—80°, добавляют 50 *мл* воды, выпавший Cu-комплекс суспендируют в 125 *мл* горячей воды и разлагают H_2S, фильтруют, упаривают в вакууме почти досуха, добавляют 50 *мл* смеси CH_3OH-эфир (1 : 1), 4 *мл* 6 н. H_2SO_4 и 50 *мл* эфира, выход **II** (R = C_2H_5) 19—40%, т. пл. 147,5—149°. Аналогично получают **II** (приводятся R, выход в % и т. пл. в °С): C_3H_7 (Cu-комплекс выделяют при 0°), 12—16, 136—136,5; *изо*-C_3H_7, 21—27, 138—140; CH_3, 6—24, 157—158 (из *изо*-C_3H_7OH, содержащего 4% воды); *изо*-C_5H_{11} (нагревают 20 час., после упаривания не добавляют 6 н. H_2SO_4), 6—10, 131,5—132,5; C_4H_9 (условия по предыдущему), 8—11, 119—121. Т. А.

74860. Образование сульфонов при сульфинировании алкильного реактива Гриньяра. Аллен, Рел, Фукс (Sulfone formation during sulfination of the alkyl Grignard reagent. Allen Paul, Jr. Rehl, W. Richard, Fuchs Patrick E.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 9, 1237—1239 (англ.)

Исследованы условия образования сульфонов как побочных продуктов при действии SO_2 на RMgBr (R=алкил) при различных т-рах и в присутствии избытка RBr. Сульфоны образуются в небольших кол-вах при ~20° и выше, но лишь в виде следов или совсем не образуются при т-ре < ~20°. 50%-ный избыток RBr перед введением SO_2 увеличивает кол-во сульфона, в то время как RBr, прибавленный после введения SO_2, не увеличивает выхода сульфона. Присутствие воздуха не влияет на р-цию. Из 0,2 моля Mg и 0,2 моля RBr в 250 *мл* эфира получают RMgBr, пропускают вычисленное кол-во SO_2 и после разложения р-ром NH_4Cl экстрагируют эфиром, $CH_3COC_2H_5$ или CH_3COCH_3; вытяжку исследуют на сульфоны. Максим. выходы сульфонов (считая на RBr): из 0,189 *г-атома* Mg и 0,201 моля $C_8H_{17}Br$ при 35° 3,8% $(C_8H_{17})_2SO_2$; из 0,181 *г-атома* Mg и 0,297 моля $C_{12}H_{25}Br$ при 27—37° 6% $(C_{12}H_{25})_2SO_2$; из 0,31 *г-атома* Mg и 0,311 моля $C_{16}H_{33}Br$ при 25° ~0,3% $(C_{16}H_{33})_2SO_2$. Е. К.

74861. О составе продуктов сульфоокисления *н*-додекана. Азингер, Гейзелер, Экхольдт (Über die Zusammensetzung der Produkte der Sulfoxydation von *n*-Dodecan. Asinger Friedrich, Geiseler Gerhard, Eckoldt Hans), Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 1037—1043 (нем.)

На примере *н*-додекана (**I**) изучен характер сульфоокисления парафинов: исследован состав моносульфокислот (**II**), образующихся при действии на **I** SO_2, O_2 и УФ-света. Смесь сульфокислот нейтрализуют NaOH, Na-соли **II** отделяют от полисульфонатов высаливанием NaCl, сплавлением со щелочами переводят в смесь олефинов. На примере щел. плава додекансульфоната-1 (**III**), тетрадекансульфоната-1 (**IV**) и тетрадекансульфоновой-2 к-ты (**V**) показано, что перемещения двойной связи при этом не происходит. Строение олефинов устанавливают окислением до карбоновых к-т, последние разделяют ректификацией их этиловых эфиров. Сульфоокисление **I** (аналогично хлорированию, нитрованию и сульфохлорированию) дает эквимолекулярную смесь изомерных вторичных **II** (~ по 18 молярных %) и первичную **I** (~8 молярных % — вследствие меньшей реакционной способности CH_3-группы). При щел. плаве Na-солей **II** получают: из $CH_3(CH_2)_{11}$-$SO_3Na \rightarrow CH_3(CH_2)_9CH=CH_2$, 100%; из $CH_3(CH_2)_9CH$-$(CH_3)SO_3Na \rightarrow CH_3(CH_2)_9CH=CH_2$, 33% и $CH_3(CH_2)_8$-$CH=CHCH_3$, 67%; из $CH_3(CH_2)_8CH(C_2H_5)SO_3Na \rightarrow CH_3$-$(CH_2)_8CH=CHCH_3$, 50% и $CH_3(CH_2)_7CH=CHC_2H_5$, 50%. Через 750 *мл* **I** (из *н*-$C_{12}H_{25}OH$ при 320° и 230 *ат*, катализатор — сульфиды Ni и Wo, т. кип. 83—84°/6 *мм*, т. пл. 11,5°, d_{20} 0,751) с добавкой 2% $(CH_3CO)_2O$ пропускают 12 *л* O_2 и 30 *л* SO_2 в час при УФ-освещении. Через ~24 часа сульфокислоты (~200 *г*) нейтрализуют 20%-ным NaOH, промывают р-р петр. эфиром, упаривают, высаливают NaCl, осадок сушат в вакууме при 80° и извлекают Na-соли **II** *изо*-C_3H_7OH. 537 *г* Na-солей **II** и 1300 *г* смеси 60% NaOH и 40% KOH постепенно нагревают при 12 *мм* до 380°. Выход додеценов 91%, т. кип. 70—71°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4338, d_{20} 0,759. 195 *г* додеценов в 150 *мл* петр. эфира озонируют 12,5 часа (5,6 *г* O_3 в 1 час, — 5°), озонид обрабатывают при 95° 600 *г* Ag_2O в 2,4 *л* 10%-ного NaOH, через ~12 час (95°)

прибавляют 1 *кг* конц. HNO_3 (при 50—60°), оставляют на 2 часа (50—60°), затем жирные к-ты извлекают петр. эфиром и обрабатывают KOH в CH_3OH. После подкисления выделяют 161 *г* жирных к-т. Щел. плав **III** проводят как описано выше, выход додецена-1 91%, d_{20} 0,759, озонированием получают ундекановую к-ту. Аналогично из **IV** получают тетрадецен-1 (в оригинале тридецен), выход 89% и затем тридекановую к-ту, т. пл. 40°. Через 100 *г* тетрадеканола-2 пропускают HBr при 80—85°, выделяют 2-бромтетрадекан, обрабатывают его NaHS в CH_3OH + + *изо*-C_3H_7OH, получают 2-меркаптотетрадекан, который действием O_3 окисляют в **V**. Из 68 *г* Na-соли **V** щел. плавлением получают 27 *г* смеси тетрадеценов, которая после озонирования дает 18,1 *г* смеси к-т, вероятно, состоящей из лауриновой и тридекановой к-т в отношении 62 : 38. Е. К.

74862. Изучение разложения натриевой соли ацилгидразинометансульфоновой кислоты в водном растворе. I. Таката, Таката (Natrium—acylhydrazinome thansul fonat水溶液の分解について．第1報．高田善之，高田善宏），藥學雜，誌, Якугаку дзасси, 1955, 75, № 11, 1439—1440 (япон.; рез. англ.)

5 *г* *н*-$C_8H_{17}CONHNHCH_2SO_3Na$ в 100 *мл* воды кипятят 50 час, получают 1,5 *г* *н*-$C_8H_{17}CONHNHCOC_8H_{17}$-*н* (**I**), т. пл. 151,5° (из сп.). Строение **I** подтверждено встречным синтезом — нагреванием 1,5 *г* гидразида пеларгоновой к-ты с 3 *г* этилового эфира пеларгоновой к-ты при 130—150° в течение 20 час. Л. Я.

74863. Дитиолы. Часть XVII. S-бензилпроизводные 2,3-димеркаптопропанола и 1,3-димеркаптопропанола-2. Джохари, Оуэн (Dithiols. Part XVII. S-benzyl derivatives of 2 : 3-dimercaptopropanol and 1 : 3-dimercaptorgopan-2-ol. Johary N. S., Owen L. N.), J. Chem. Soc., 1955, Apr. 1302—1307 (англ.)

При р-ции 2,3-дибромпропанола (**I**) или его ацетата (**II**) с $C_6H_5CH_2SNa$ происходит перегруппировка с образованием 1,3-дибензилтиопропанола-2 (**III**). **III** также получают селективным бензилированием 1,3-димеркаптопропанола-2 (**IV**). Аналогично из 2,3-димеркаптопропанола (**V**) синтезируют 2,3-дибензилтиопропанол (**VI**). Строение **III** и **VI** установлено дебензилированием их в соответствующие димеркаптоспирты и обессериванием последних, а также встречным синтезом **III**. Перегруппировка **I** протекает, вероятно, через промежуточное образование эпоксисоединений: **I** → $BrCH_2CHCH_2O$ → $BrCH_2CHOHCH_2SCH_2C_6H_5$ → → $OCH_2CHCH_2SCH_2C_6H_5$ → **III**. В случае **II**, возможно, сначала имеет место деацетилирование, а затем образование окисей. Дисульфоксид **III** (**VII**) и дисульфон **III** (**VIII**) имеют почти одинаковые т-ры плавления и при смешении почти не дают депрессии ее. ИК-спектр **VIII** имеет резкие максимумы при 1309, 1264, 1148 и 1131 $см^{-1}$, более слабые при 1406, 1330, 1236, 1210, 1070, 1026 и 1000 $см^{-1}$, полоса OH-группы при 3390 $см^{-1}$, а ИК-спектр **VII** — максимумы при 3225, 1077 и 1030 $см^{-1}$, и более слабые при 1005, 995 и 976 $см^{-1}$. Синтезирован 2,3-дибензилтиопропил-2,3,4,6-тетра-O-ацетил-β-D-глюкозид (**IX**) (неочищ. в-во) из $C_6H_5CH_2SNa$ и 2,3-дибромпропил-2,3,4,6-тетра-O-ацетил-β-D-глюкозида (**X**). 27,6 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (**XI**) прибавляют 25 мин. к 12,4 *г* **V** и 9 *г* NaOH в 60 *мл* воды в атмосфере N_2, перемешивают 1 час при ~20° и 1,5 часа при 100°; экстрагируют эфиром, перегоняют и получают **VI**, выход 23,2 *г*, т. кип. 215—230°/0,0001 *мм* (т-ра бани), n_D^{18} 1,6150; α-нафтилуретан, пл. 80—82° (из бзл.-бзн.); ацетат, т. кип. 220—230°/0,0006 *мм* (т-ра бани), n_D^{19} 1,5856. К 8,8 *г* **VI** и 10 *мл* спирта в ~250 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 6 *г* Na, отгоняют NH_3, остаток обрабатывают льдом, щелочью и эфиром, щел. слой подкисляют (конц. HCl (к-та), 0°) и непрерывно экстрагируют эфиром, получают **V**, выход 61%, т. кип. 90°/2 *мм*, n_D^{23} 1,5654. 0,5 *г* полученного **V**, 5 *г* скелетного Ni и 30 *мл* воды нагревают 4 часа при 100°, фильтрат перегоняют над 6%-ным $Na_2Cr_2O_7$ в 10 *мл* 25%-ной H_2SO_4; из дистиллата выделяют C_2H_5CHO в виде 2,4-динитрофенилгидразона. 25 *г* 1,3-дибромпропанола-2 и 25 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают (1 час) при 130—140°, отгоняют $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH в вакууме и получают соответствующий ацетат (**XII**), выход 27 *г*, т. кип. 106—108°/9 *мм*, 115—117°/20 *мм*, n_D^{18} 1,5037. Нагревают смесь 20 *г* **XII**, 23 *г* CH_3COSK и 100 *мл* спирта, после окончания р-ции нагревают при 100° (90 мин.), упаривают в вакууме, разбавляют водой и экстрагируют эфиром, получают 1,3-диацетилтиопропилацетат-2 (**XIII**), выход 16,8 *г* (неочищ.), т. кип. 140—145°/0,08 *мм*, т. пл. 46—48° (из бзл.-бзн.). 10 *г* **XIII** кипятят 2 часа с 75 *мл* CH_3OH и 4 *мл* конц. HCl (к-ты), удаляют р-ритель, остаток перегоняют и получают **IV**, выход 85%, т. кип. 68—69°/0,8 *мм*, n_D^{21} 1,5696. Из 3,5 *г* **IV**, 7,5 *г* **XI**, 2,5 *г* NaOH и 15 *мл* воды аналогично **VI** получают **III**, выход 75%, т. кип. 230—250°/0,0005 *мм* (т-ра бани), n_D^{22} 1,6100; α-нафтилуретан **III**, т. пл. 85° (из бзл.-бзн.); ацетат, т. кип. 205—230°/0,0001 *мм*, n_D^{21} 1,5830. К р-ру 32 *г* $C_6H_5CH_2SH$ (**XIV**) в спирт. C_2H_5ONa (из 5,85 *г* Na и 150 *мл* сп.) при 70° быстро прибавляют 33 *г* **II**, смесь кипятят 2 часа, фильтрат упаривают и извлекают эфиром; экстракт фракционируют и получают $(C_6H_5CH_2)_2S_2$; 4,9 *г* вышекипящей фракции обрабатывают CH_3OH со следами CH_3ONa и выделяют **III**, выход 3,3 *г* (неочищ.); ацетилированием получают ацетат **III**. 9 *г* **III**, полученного этим путем, обрабатывают 250 *мл* жидкого NH_3, 10 *мл* спирта и 6,5 *г* Na, аналогично **VI** выделяют дитиол, выход 82%, т. кип. 75—77°/1,8 *мм*, n_D^{23} 1,5638, 1 *г* которого обессеривают при помощи скелетного Ni, как описано для **V**; образуется ацетон. Из 8,6 *г* **I**, 10 *г* **XIV**, 1,85 *г* Na и 40 *мл* спирта получают **III**, выход 12,7 *г* (неочищ.). К 0,65 *г* **VI** в 2,5 *мл* CH_3COOH прибавляют 3 *мл* 30%-ной H_2O_2, смесь нагревают 30 мин. при 100°, разбавляют водой, образуется 2,3-дибензилсульфонилпропанол, выход 0,6 *г*, т. пл. 171°. К 0,55 *г* **III** в 2 *мл* CH_3COOH прибавляют 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, через 5 мин. смесь выливают в воду и получают **VII**, выход 0,6 *г* (неочищ.), т. пл. 212° (из сп.). Аналогично предыдущему **III** обрабатывают 3 *мл* H_2O_2 и смесь нагревают 35 мин. при 100°; образуется **VIII**, выход 0,6 *г* (неочищ.), т. пл. 210° (из CH_3COOH). 15 *г* **X**, 15 *г* **XIV** и C_2H_5ONa (из 2,75 *г* Na и 65 *мл* сп.) кипятят 6 час. (атмосфера N_2), фильтрат кипятят 2 часа, нейтрализуют CO_2, концентрируют в вакууме, обрабатывают водой, бензином, смесью бензол-бензин 1:1 и затем C_6H_6; из бензольного экстракта выделяют масло, которое сушат при 100°/0,0001 *мм*. 2,6 *г* этого масла ацетилируют (15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 2 *г* CH_3COONa, 3 часа, 100°). Смесь выпаривают в вакууме, обрабатывают водой, извлекают эфиром, выделяют **IX**, выход 2,95 *г*, n_D^{23} 1,5360. 1,5 *г* **IX** обрабатывают р-ром CH_3ONa (0,2 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH), через ~12 час. р-ритель удаляют в вакууме, остаток обрабатывают водой и C_6H_6. Из бензольного экстракта выделяют 0,6 *г* деацетилированного глюкозида. Его дебензилируют действием 1,5 *мл* спирта, ~30 *мл* жидкого NH_3 и 1,2 *г* Na. В реакционной смеси находится димеркаптопропилглюкозид (не выделен). Часть XVI, см. РЖХим, 1956, 71780. Е. К.

74864. Дитиолы. Часть XVIII. Некоторые растворимые в воде производные сульфокислот. Джохари, Оуэн (Dithiols. Part XVIII. Some water-soluble derivatives containing the sulphonic acid group. Johary N. S., Owen L. N.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1307—1311 (англ.)

Описан синтез растворимых в воде солей 2,3-димеркаптопропансульфоновой к-ты (**I**—к-та) и 2′,3′-димеркаптопропилбензолсульфоновой к-ты (**II**—к-та); получена чистая пропен-2-сульфоновая-1 к-та (**III**). К 15 *г* Na-соли **III** в 50 *мл* CH_3COOH прибавляют (30 мин., 10—15°) 17 *г* Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH, смесь упаривают в вакууме, осаж-

дают 100 *мл* эфира неочищ. 2,3-дибромпропансульфонат Na (**IV**), выход 29,5 *г*, т. разл. ~250° (из 90%-ного *изо*-C_3H_7OH). 24 *г* **IV**, 20 *г* CH_3COSNa и 120 *мл* спирта кипятят 6 час., из охлажд. фильтрата выделяется 2,3-бисацетилтиопропансульфонат Na (**V**), выход 17 *г* (очистка переосаждением из абс. CH_3OH этиловым спиртом). 1 *г* **V** нагревают с 30 *мл* 15%-ной CH_3COOH (40 час., 100°, в N_2); выпаривают при 1,05 *мм*, прибавляют 10 *мл* спирта, выделяют Na-соль **I**, выход неочищ. соли 0,6 *г*. 100 *г* Na-соли **III** и 170 *г* $POCl_3$ кипятят 3 часа, отгоняют $POCl_3$ при 100°/120 *мм*, остаток обрабатывают 250 *мл* $CHCl_3$ и 200 *г* льда, выделяют пропен-2-сульфохлорид-1 (**VI**), выход 61%, т. кип. 74—76°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4767. 15 *г* **VI** перемешивают 30 мин. с 50 *мл* воды (100°), промывают эфиром, водн. р-р выпаривают в вакууме, выход **III** 12 *г*, т. кип. ~180°/0,0001 *мм* (т-ра бани), n_D^{20} 1,4620; K-соль **III**, т. разл. ~240° (из CH_3OH). 20 *г* K-соли **III** в 100 *мл* CH_3COOH обрабатывают 24 *г* Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH, аналогично **IV** выделяют 2,3-дибромпропансульфонат K(**VII**), т. разл. ~260° (из CH_3OH). 10 *г* **VII**, 8,5 *г* CH_3COSK (**VIII**) и 60 *мл* спирта кипятят и обрабатывают как при получении **V**, получают 2,3-бисацетилтиопропансульфонат K (**IX**), выход 8,4 *г*. При кипячении **IX** с CH_3COOH и водой (48 час., 100°, в N_2) деацетилирование проходит на 61%. K 13,9 *г* **VI** в 5 *г* абс. спирта и 15 *мл* $CHCl_3$ при —5° за 15 мин. прибавляют 7,9 *г* сухого пиридина в 10 *мл* $CHCl_3$, смесь оставляют (—5°, 15 мин. и 20°, 20 мин.), обрабатывают льдом, выделяют этилпропен-2-сульфонат-1 (**X**), выход 12,6 *г*, т. кип. 53—55°/0,1 *мм*, 80—82°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,4410. K 1,4 *г* **VI**, 0,48 *г* абс. спирта и 15 *мл* сухого эфира, постепенно прибавляют 1,5 *г* KOH при —5° —0°, перемешивают (2 часа, 0°), выдерживают (~12 час., 0°) и обрабатывают льдом, выделяют этил-3-этоксипропансульфонат, выход 0,35 *г*, т. кип. 126—132°/18 *мм*, n_D^{22} 1,4352. 11 *г* Br_2 в 25 *мл* CCl_4 прибавляют на ярком солнечном свету к 10 *г* **X** в 25 *мл* CCl_4, через 3 часа перегоняют, получают этил-2,3-дибромпропансульфонат. 6,2 *г* последнего, 5,5 *г* **VIII** и 25 *мл* спирта кипятят 4 часа, р-ритель отгоняют, остаток обрабатывают водой и экстрагируют $CHCl_3$, выделяют 0,7 *г* в-ва, вероятно, смесь K-солей 2,3-бисацетилтио- и 3-ацетилтио-2-бромпропансульфоновых к-т. 5 *г* $C_6H_5CH_2CHBrCH_2Br$ в 20 *мл* $CHCl_3$ за 10 мин. при 0° прибавляют к смеси 10 *мл* $ClSO_3H$ и 15 *мл* $CHCl_3$, через ~12 час. стояния при 20° выделяют 5 *г* 2′,3′-дибромпропилбензолсульфохлорида (**XI**), т. кип. 210—220°/0,0002 *мм* (т-ра бани), n_D^{21} 1,6052. 17 *г* **XI** и 100 *мл* спирта кипятят 12 час., прибавляют 20 *мл* воды, нагревают еще 4 часа, выпаривают, остаток растворяют в 600 *мл* воды и нейтрализуют KOH, получают 2′,3′-дибромпропилсульфонат K, выход 10,6 *г*, кристаллизуют из 90%-ного спирта. 7,8 *г* последнего, 5,8 *г* **VIII** и 50 *мл* спирта кипятят 6 час. в атмосфере N_2, разбавляют 20 *мл* спирта, осаждается 3,3 *г* 2′,3′-бисацетилтиопропилбензолсульфоната (**XII**), кристаллизуют из абс. CH_3OH. 0,75 *г* **XII**, 2 *мл* CH_3COOH и 18 *мл* воды кипятят 2 дня в атмосфере N_2, выпаривают досуха, прибавляют 3 *мл* спирта, выделяют K-соль **II**, выход 0,32 *г*, кристаллизуют из спирта + вода + CH_3COOH.
Е. К.

74865. 1,4-бутансультам и галоидангидриды некоторых алифатических аминосульфокислот. Д и р ш е р л ь, О т т о (Zur Kenntnis des 1.4-Butansultams und einiger aliphatischer Aminosulfohalogenide. D i r s c h e r l W i l h e l m, O t t o K l a u s), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 393—395 (нем.)

При окислении $[H_2N(CH_2)_4S]_2$ (**I**) хлором или бромом до бутансультама $HN(CH_2)_4SO_2$ (**II**) образуются промежуточные продукты: $H_2N(CH_2)_4SO_2Br$ (**III**) и $H_2N(CH_2)_4SO_2Cl$ (**IV**), которые при обработке водн. NaOH или при нагревании превращаются в **II** (РЖХим, 1955, 16274). Улучшен метод синтеза **II**, выход **II** зависит от т-ры и не снижается при использовании избытка Br_2 или Cl_2. Через р-р 3 *г* дихлоргидрата **I** (Dirscherl W., Weingarten F. W., Liebigs Ann. Chem., 1951, **574**, 131) в 30 *мл* воды пропускают при охлаждении льдом + NaCl ток Cl_2 (1 час.), продувают воздухом, выход **IV** 29%, т. пл. 153° (разл.; из CH_3OH-хлф.); из фильтрата получают (см. первую ссылку) **II**, выход 40%. K 20 *мл* 0,1 н. NaOH добавляют по каплям 208 *мг* **IV** в 4 *мл* CH_3OH, упаривают досуха, извлекают 50 *мл* $CHCl_3$, выход **II** 82%; **II** с выходом 77% получают при нагревании в вакууме (160—170°, 30 мин.) смеси равных кол-в **IV** и K_2CO_3. K 4 *г* дихлоргидрата **I** в 40 *мл* воды добавляют за 10 мин. 8 *мл* Br_2, удаляют избыток Br_2 в вакууме, выход **III** 24%, т. пл. 129—130° (разл.; из сп.-хлф.). 1 *г* **II** в 25 *мл* 0,5 н. KOH хлорируют при 0°, выход N-хлор-**II** 65%, т.пл. 48° (из CCl_4); аналогично из 0,54 *г* **II** в 8 *мл* 0,5 н. KOH и эквивалентного кол-ва Br_2 получают N-бром-**II**, выход 57%, т.пл. 59—60° (из CCl_4). Р-р 0,54 *г* **II** в 20 *мл* 0,2 н. KOH упаривают в вакууме досуха, выход N-калий-**II** 66%, т. пл. 270° (из 20 *мл* $HCON(CH_3)_2$). Аналогично **II** и **IV** синтезированы хлор- и бромангидриды $H_2NC_2H_4SO_3H$ (т. пл. 155 и 139°), $H_2NC_3H_6SO_3H$ (т. пл. 147 и 134°), а также $H_2NC_5H_{10}SO_2Cl$, т. пл. 116°.
Т. А.

74866. Исследование факторов, влияющих на конденсацию циклических кетонов с бензальдегидом. А п о с т о л а к е (Studiu asupra factorilor care influenteazǎ condensarea ciclocetonelor cu benzaldehida. A p o s t o l a c h e S e b.), Rev. chim., 1956, **7**, № 4, 216—221 (рум.; рез. рус., нем.)

На основе литературных данных рассматривается влияние следующих факторов: стехиометрич. соотношения реагентов, агента конденсации, среды, величины цикла кетона и наличия заместителей в этом цикле. Библ. 32 назв.
Г. В.

74867. Реакция Дильса и Альдера. К р а б б е (La réaction de Diels et Alder. C r a b b é P i e r r e), Ingr. chimiste, 1956, **37**, № 202, 175—180 (франц.)

Обзор. Библ. 10 назв.
Г. В.

74868. Этилпропенилкетон как псевдодиен в реакции Дильса — Альдера. Б е р н е р (Ethyl propenyl as a ψ-diene in the Diels — Alder reaction. B e r n e r E n d r e), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 2, 268—272 (англ.)

Показано, что этилаллилкетон (**I**) при нагревании с малеиновым ангидридом (**II**) изомеризуется в этилпропенилкетон (**III**), который затем реагирует с **II**, образуя ангидрид 3,6-диметил-4-кетогексагидрофталевой к-ты (**IV**). При омылении из **IV** получена соответствующая к-та (**V**), расщепленная на оптич. антиподы. При восстановлении амальгамой Na **V** дала 3,6-диметил-4-оксигексагидрофталевую к-ту (**VI**), которая легко превращалась в лактон (**VII**). Восстановление **V** по Клемменсену привело к 3,6-диметилгексагидрофталевой к-те (**VIII**) с т. пл. 121°, а окисление HNO_3 — к гексантетракарбоновой-2,3,4,5 к-те (**IX**). Поскольку **VIII** удалось расщепить на оптич. антиподы, она должна иметь структуру 3(*цис*),6(*транс*)-диметилциклогександикарбоновой-1 (*цис*), 2(*цис*) к-ты, описанной ранее (Alder K., Vogt W., Liebigs Ann. Chem., 1951, **571**, 137) с т. пл. 134°. Автор полагает, что несовпадение т-р плавления объясняется диморфизмом или самопроизвольным расщеплением в процессе кристаллизации (оптически активная **VIII** имеет т. пл. 138°). Идентичность **VIII** и к-ты с т. пл. 134° подтверждается их изомеризацией в одну и ту же 3(*транс*), 6(*транс*)-диметилциклогександикарбоновую-1 (*транс*), 2(*транс*) к-ту (**X**) (ср. ссылку). Из конфигурации **VIII** следует, что енольная форма **III** имеет *цис, транс*-конфигурацию. Смесь 25 *г* **I** и 25 *г* **II** нагревают 4 дня при 90°, выпавшие кристаллы **IV** (15,2 *г*) отфильтровывают, маточный р-р нагревают 3 дня и получают еще **IV**; общий выход 40%, т. пл. 146° (из этилацетата). Смесь 1 объема **I** и 2 объемов 20%-ной H_2SO_4 кипятят 1 час, получают **III**, т. кип. 137—138°. Аналогично предыдущему конденсируют 13,5 *г* **III** с

13,5 г II; выход IV 41,5%. IV омыляют 1н. NaOH, конц. H_2SO_4 или кипящей водой, получают V, т. пл. 206—207° (из воды). 0,5 г V и 5 мл CH_3COCl кипятят 2 часа, получают IV. V при обработке CH_2N_2 дала диметиловый эфир, т. пл. 52—53°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 177° (из сп.). 2,7 г V и 4,2 г стрихнина растворяют в 50 мл воды, выделившуюся соль (2,1 г) обрабатывают 10 мл 1 н. HCl и после фильтрования и экстракции получают (—)-V, выход 0,35 г, т. пл. 195—199°, $[\alpha]^{20}D$ — 21,5° (*c* 3; вода). К р-ру 2 г IV в 60 мл воды прибавляют 11 мл HNO_3 (*d* 1,4), нагревают 20 мин. при 100°, упаривают досуха и получают IX, т. пл. 202° (из 2 н. HCl). Р-р 0,2 г IX в 20 мл CH_3OH, содержащий сухой HCl- газ, кипятят 11 час., выход тетраметилового эфира IX 0,17 г, т. пл. 50° (из разб. CH_3OH). Р-р 2 г IV в 40 мл 0,5 н. NaOH обрабатывают 4%-ной амальгамой Na при 50—60° до отрицательной пробы с 2,4-динитрофенилгидразином, выход VI 1,7 г, т. пл. 196—197° (из воды). Смесь 1 ч. VI и 5 ч. $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, получают VII, т. пл. 135° (из бзл.). Смесь 10 г амальгамированного Zn, 4 г IV и 20 мл 15%-ной HCl кипятят 3 часа, выход VIII 3 г, т. пл. 121° (из воды и CH_3CN). 1 г VIII и 3,4 г бруцина в 10 мл спирта выдерживают 5 дней при ~20°, выделившуюся соль обрабатывают 2 н. HCl, выход неочищ. (—)-VIII 0,23 г, т. пл. 138° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —29,3° (*c* 2,5; сп.). Из маточного р-ра получают неочищ. (+)-VIII, $[\alpha]^{20}D$ + 4,2°. Смесь 0,4 г VIII и 5 мл конц. HCl нагревают в запаянной трубке 5 час. при 180°, выход X 0,2 г, т. пл. 185° (из CH_3CN). В. А.

74869. Конденсация циклогексанона с пировиноградной кислотой. Кристенсен, Кордье (Sur la condensation de la cyclohexanone avec l'acide phénylpyruvique. Kristensen Johan, Cordier Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 7, 908—910 (франц.)

При конденсации фенилпировиноградной к-ты (I) с циклогексаноном в присутствии 3%-ного р-ра KOH (0°, 7 дней) образуется 2,6 *бис*-(α-окси-α-карбокси-β-фенилэтил)-циклогексанон (II), выход 28%, т. пл. 285°; семикарбазон, т. пл. 254° (разл.); динитрофенилгидразон, т. пл. 226° (разл.). Из эфирного р-ра после выделения II 0,1 н. р-ром $NaHCO_3$ извлекают 2-(α-окси-α-карбоксиэтил)-циклогексанон (III), выход 15%, т. пл. 127°. II и III при нагревании в щел. среде распадаются на исходные в-ва. При нагревании II с HCl в CH_3COOH до 100° образуется в-во, которому авторы приписывают строение 3,8-диокси-3-бензил-7-(β-карбокси-β-стирил)-гексагидрокумаранона-2, т. пл. 118°. Под действием конц. H_2SO_4 II превращается в α,α'-ди-(фенацетил)-циклогексанон, т. пл. 90°. Действие H_2SO_4 в CH_3COOH (1 : 3) на II приводит к 2,6-*бис*-(β-карбокси - β - стирил)-циклогексанону, т. пл. 181°. III при действии HCl в CH_3COOH (100°) дает лактон 1-(α-карбокси-β-фенилэтилиден)-циклогексен-2-ола-2 (т. пл. 91°) наряду с соответствующей III непредельной к-той (т. пл. 98°), которую получают также действием H_2SO_4 в CH_3COOH на III без нагревания. III при действии конц. H_2SO_4 дает 1,2,3,4-тетрагидрофенантренкарбоновую-9 к-ту, т. пл. 210°. Восстановление III $NaBH_4$ приводит к 2-(α-окси-α-карбокси-β-фенилэтил)-циклогексанолу, т. пл. 184°, и соответствующему лактону (V), т. пл. 164°. Каталитич. гидрирование III на скелетном Ni приводит к лактону, изомерному V, т. пл. 121°. Гидрирование II осуществить не удалось. Конденсацией *o*-метилциклогексанона с I в эквимолекулярных соотношениях в 3%-ном водно-спирт. р-ре KOH получена α-окси-γ-кетокислота, т. пл. 154°, распадающаяся при нагревании в щел. среде на исходные в-ва. Э. Б.

74870. Окисление органических сульфидов. Часть IV. Автоокисление циклогексенил-2-метилсульфида. Бейтман, Шипли (Oxidation of organic sulphides. Part IV. Autooxidation of cyclohex-2-enyl methyl sulphide. Bateman L., Shipley F. W.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1996—2005 (англ.)

Окисление аллилсульфидов молекулярным O_2 характеризуется быстрым первоначальным поглощением относительно небольшого кол-ва O_2 и последующим ингибированием р-ции образующимися продуктами. Циклогексен-2-ил-метилсульфид (I) при 55° поглощает до 0,3 моля O_2, давая циклогексен-2-он (II), циклогексен-2-ол (III), циклогексен-2-ил-метилсульфоксид (IV) и смесь кетосульфидов (КС), содержащую небольшое кол-во циклогексен-1-он-3-ил-метилсульфида (V) и много циклогексен-3-он-2-ил-метилсульфида (VI). Синтезированы V, VI, циклогексанон-2-ил-метилсульфид (VII), циклогексанон-3-ил-метилсульфид (VIII), циклогексен-2-4-он-ил-метилсульфид (IX). Контрольными опытами показано, что именно V и VI являются причиной автоингибирования р-ции окисления I. Авторы объясняют ингибирующее действие V и VI их структурными особенностями. Предложена схема окисления I с участием свободных радикалов. 3-Бромциклогексен обрабатывают спирт. р-ром CH_3SNa, получают I, т. кип. 64,5°/14 мм, $n^{20}D$ 1,5210; соответствующий сульфоксид, т. кип. 75°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5384. Аналогично синтезируют следующие циклогексен-2-ил-алкилсульфиды (перечисляются алкил, т. кип. в °С/мм и $n^{20}D$): этил, 76/14, 1,5140; изопропил, 84/14, 1,5062; *трет*-бутил, 97/14, 1,5015; фенил, 77/0,1, 1,5929. К 46 г 2,6-дибромциклогексананона в CH_3OH добавляют 4 г Na в избытке CH_3SH, нагревают 1 час при 50°, неочищ. продукт р-ции обрабатывают (3 часа, ~18°, затем кипячение) р-ром 9 г KOH в 90 мл спирта, выход VI 15 г, т. кип. 76—78°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5608; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 234° (из пиридин-сп. и бзл.); семикарбазон (СК), т. пл. 234°. К р-ру CH_3SNa (из 1,64 г Na) в 30 мл CH_3OH добавляют 12,5 г 2-бромциклогексанона в 20 мл эфира, после кратковременного кипячения выход VII 3 г, т. кип. 51°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5115; ДФГ, т. пл. 137—138°; СК, т. пл. 171—172°. 5 г циклогексен-2-она, 0,5 г пиперидина, 20 мл C_6H_6 и 3,5 мл CH_3SH нагревают в запаянной трубке (5 час., 55°), выход VIII 4,5 г, т. кип. 55°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5172; ДФГ, т. пл. 148°; СК, 165°. К р-ру CH_3SNa (из 6,9 г Na) в спирте добавляют 65,7 г 1-ацетокси-4-бромциклогексена-2 в 100 мл спирта, кипятят 30 мин., выход 4-ацетоксициклогексен-2-ил-метилсульфида 46 г, т. кип. 67°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5375. Гидролиз последнего спирт. р-ром NaOH приводит к 28 г 4-оксициклогексен-2-ил-метилсульфида, т. кип. 65—67°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5468, окислением которых по Оппенауеру получают 4 г IX, т. кип. 60°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5489; ДФГ, т. пл. 146—147°; СК, т. пл. 156—160°. Гидрирование IX на Pd/C приводит к неочищ. циклогексанон-4-ил-метилсульфиду; ДФГ (X), т. пл. 145—146° (из петр. эф.-сп.). Действием PCl_3 в $CHCl_3$ на дигидрорезорцин получают 3-хлорциклогексен-2-он, т. кип. 78°/14 мм, $n^{20}D$ 1,5204. 8,2 г последнего в 10 мл C_6H_6 добавляют к взвеси CH_3SNa в C_6H_6, перемешивают 1 час при 0°, нагревают (70—80°) 30 мин., выход V 5 г, т. кип. 75°/0,1 мм, $n^{20}D$ 1,5902; ДФГ, т. пл. 212°; СК, 207—208°. Продукты окисления I были разделены хроматографически на SiO_2, 200 меш, с последовательным вымыванием петр. эфиром; смесью петр. эфира + + эфир; эфир и CH_3OH. Распределение O в продуктах окисления в % от общего поглощенного кол-ва O_2: H_2O 25, II 10, III 8, IV 23, КС 22%, остаток 5%. Часть III см. РЖХим, 1956, 71184. Б. М.

74871 Некоторые производные циклогептатриена. Ардт (Some cycloheptatriene derivatives. Aardt J. H. P. van), J. Chem. Soc., 1954, Aug. 2965—2966 (англ.)

Попытки синтезировать метиленциклогептатриен (гептафульвен) из производных циклогептатриена не увенчались успехом. Авторы считают, что эта система не мо-

жет быть получена при р-ции отщепления, так как очень легко идет перегруппировка семичленного кольца. При действии 10 *г* диазоуксусного эфира (I) на 100 *г* дифенила (120—130°, затем 2 часа при 160°) выделено 6 *г* фенилциклогептатриенкарбоновой к-ты (II), т. пл. 155,5° (из водн. сп.). Восстановлением 10 *г* этилового эфира **II** действием 1 *г* $LiAlH_4$ получено 8 *г* фенилциклогептатриенилметанола (**III**), т. кип. 140°/0,25 *мм*. При дегидратации **III** с P_2O_5 получена смола. При пропускании **III** над Al_2O_3 при 350° выделены: 4-фенилстирол, жидкость $C_{14}H_{14}$, по-видимому, метилфенилциклогептатриен, углеводород $C_{28}H_{24}$ и 1,2-бензазулен. Над Pd/C **I** дает те же в-ва, исключая 4-фенилстирол. Действием 10 *г* **I** на 100 *г* дифенилметана получен этиловый эфир бензилциклогептатриенкарбоновой к-ты (**IV**), т. кип. 156°/1,5 *мм*. **IV** бромировали бромсукцинимидом, но после отщепления HBr хинолином индивидуальные в-ва выделить не удалось. При действии **I** на $(C_6H_5)_2CHOCOCH_3$ получен метоксиметиловый эфир к-ты, который под действием P_2O_5 превращается в метиловый эфир стильбенкарбоновой-4 к-ты. Приведены УФ-спектры: **II**, **III** и **IV**. Р. К.

74872. *Цис*-присоединение при бромировании бициклических олефинов. Структура и стереохимия дибромидов *экзо-цис*-3,6-эндоксо-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида и *эндо-цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида. Берсон, Сундлер (*cis*-Addition in the bromination of bicyclic olefins. The structure and stereochemistry of the dibromides of *exo-cis*-3,6-endoxo-Δ^4-tetrahydrophthalic anhydride and *endo-cis*-3,6-endomethylene-Δ^4-tetrahydrophthalic anhydride. Berson Jerome A., Swidler Ronald), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 16, 4060—4069 (англ.)

При действии Br_2 в CH_2Cl_2 на ангидрид *экзо-цис*-3,6-эндоксо-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты (**I**) с выходом ~90% получена смесь дибромидов $C_8H_6O_4Br_2$ с т. пл. 163° (**II**) и 331° (**III**). При обработке NH_3, а затем $SOCl_2$ **II** и **III** переведены в дибромиды с т. пл. соответственно 221° (**IV**) и 296° (**V**). Как **IV**, так и **V** превращаются в имид *экзо-цис*-3,6-эндоксо-Δ^4-тетрагидрафталевой к-ты (**VI**). Авторы считают, что **II** и **III** обладают неизменным углеродным скелетом **I** и сохраняют *экзо*-конфигурацию. Бромированием *эндо*-**VI** (**VII**), приготовленного описанным методом (Kwart H., Burchuk J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3094), получена смесь **IV** и дибромида с т. пл. 303° (**VIII**). Гидрирование **VIII** привело к смеси в-в с т. пл. 130—150°, а не к *эндо*-дигидроимиду. Отщепление Br_2 от **VIII** привело к образцу **VII**, который при бромировании вновь образовывал **VIII**, а при гидрировании превращался в имид *эндо-цис*-3,6-эндоксогексагидрофталевой к-ты (**IX**). Строение **IX** подтверждается синтезом из **IX**-ангидрида (**X**). Следовательно, продукт присоединения малеинимида к фурану является смесью **VI** и **VII**, а не чистым **VII**, как указывалось ранее (см. предыдущую ссылку). Это подтверждено непосредственным выделением **VI** и **VII** из аддукта. При бромировании **VI** получен **IV**. Образование **VII** при отщеплении брома от **VIII** в тех же условиях, в которых **IV** и **V** дают **VI**, показывает, что **VI** является ближайшим продуктом дебромирования как **IV**, так и **V**, и, следовательно, в **II** и **III** ангидридное кольцо имеет *экзо*-конфигурацию. Расщеплением к-ты, соответствующей **II** (**XI**) на оптич. антиподы, доказано *транс*-расположение Br-атомов в **II**. **III** переведен в кислый метиловый эфир **III** (**XII**), который расщеплен на оптич. антиподы, затем (+)-и (—)-**XII** этерифицированы и при этом получен оптически неактивный диметиловый эфир **III** (**XIII**), омыленный в оптически неактивную к-ту (**XIV**). Этими превращениями доказано мезостроение **III** и тем самым *цис*-расположение Br-атомов в **III**. На основании правила *экзо*-присоединения (Alder K., Stein G., Liebigs Ann. Chem., 1935, 515, 185) авторы приписывают Br-атомам в **III** *экзо-цис*-конфигурацию. Установлено, что при бромировании **I** образованию **III** благоприятствуют освещение и неполярные р-рители; образование **III** подавляется кислородом, полярными р-рителями и отсутствием света. Это показывает, что

III образуется по свободнорадикальному механизму; обсуждается тонкий механизм р-ции. Исследовано бромирование *эндо*-**I** (**XV**), приводящее к дибромиду (**XVI**). При гидролизе **XVI** получена соответствующая дикарбоновая к-та (**XVII**), которая при нейтр-ции щелочью ее водн. р-ра превращалась в бромлактонокислоту (**XVIII**), полученную ранее (Alder K., Stein G., Liebigs Ann. Chem., 1933, 504, 216) бромированием к-ты соответствующей **XV** (**XIX**). Так как **XVII** устойчива в кислом р-ре, роль щелочи заключается, повидимому, в образовании иона карбоксилата, в котором происходит интрамолекулярное вытеснение Br-атома; следовательно, **XVIII** должна иметь ту же структуру, что и **XVI**. Образование **XVIII** при бромировании **XIX**, по мнению авторов, также не может происходить через устойчивую в кислом р-ре **XVII**, а идет через промежуточный бромониевый ион (замещ. Br-атомом в положении 4 и имеющий положительный заряд у $C_{(5)}$). Исходя из этих представлений и из правила *экзо*-присоединения, авторы принимают конфигурации **XVI** и **XVIII**. К р-ру 10,0 *г* **I** в 300 *мл* CH_2Cl_2 при перемешивании в атмосфере N_2 прибавляют 10,0 *г* Br_2 и в осадке получают 6,85 *г* **III**, а в фильтрате 11,5 *г* **II**. Р-р 201,5 *г* **II** в 1 *л* ацетона за 40 мин. при 18—20° прибавляют к 600 *мл* конц. водн. NH_3, через 2,5 часа осадок растворяют в 5 *л* воды и после подкисления получают соответствующую амидокислоту (**XX**), выход 213 *г*, т. разл. 225°. Суспензию 180 *г* **XX** в 700 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 152 *мл* $SOCl_2$, кипятят 6 час., выливают в 500 *мл* воды, кипятят 30 мин. и после охлаждения получают **IV**, выход 89% (считая на **II**), т. пл. 219—221° (из ацетона-сп.). Смесь 20 *г* **III** и 50 *мл* ацетона прибавляют за 10 мин. к 60 *мл* конц. водн. NH_3, обрабатывают, как описано выше, и получают соответствующую амидокислоту (**XXI**), выход 21 *г*, т. разл. $>$250°. Смесь 21 *г* **XXI**, 75 *мл* $SOCl_2$ и 25 *мл* $CHCl_3$ кипятят 6 час., после описанной выше обработки получают **V**, выход 12,8 *г*, т. разл. 296° (из ацетона). К перемешиваемой суспензии 110 *г* **IV** в 450 *мл* лед. CH_3COOH за 1 час прибавляют 65 *г* Zn-пыли, перемешивают еще 2 часа, упаривают вдвое, разбавляют 200 *мл* воды и получают **VI**; выход 88%, т. пл. 159—161° (из воды). Из 7 *г* **V**, 5 *г* Zn-пыли и 30 *мл* лед. CH_3COOH аналогично получают **VI**, выход 87%. Смесь 2 *г* малеинимида и 5 *мл* фурана в 25 *мл* абс. эфира выдерживают 12 час. при ~20°, получают смесь **VI** и **VII**, выход 2 *г*, т. разл. 130—132°. Р-р 0,5 *г* малеинимида и 1 *мл* фурана в 4 *мл* этилацетата выдерживают 12 час. при ~20° и получают 0,7 *г* смеси **VI** и **VII**, которую под микроскопом вручную разделяют на ромбоэдрич. блоки **VI** (т. пл. 162°) и столбики **VII** (т. пл. 127—129°). При конденсации 1,0 *г* малеинимида с 2 *мл* фурана в 20 *мл* этилацетата в осадке получают 0,164 *г* **VII**. Р-р 0,85 *г* смеси **VI** и **VII** (см. выше) и 0,27 *мл* Br_2 в 50 *мл* этилацетата выдерживают 6 час., в осадке получают **VIII**, т. разл. 303° (из 80%-ного сп.). Из маточного р-ра выделяют 0,07 *г* **IV**. Смесь 0,083 *г* **VII**, 0,030 *мл* Br_2 и 8 *мл* этилацетата выдерживают 12 час. при ~20°, получают **VIII**, выход 0,129 *г*. Из 1,0 *г* **VI** и 0,60 *мл* Br_2 в 40 *мл* CH_2Cl_2 (~20°, 25 мин.) получают **IV**, выход 1,87 *г*. Р-р 0,205 *г*

смеси **VI** и **VII** (см. выше) в 15 *мл* этилацетата гидрируют над Pt (из 0,075 *г* PtO_2) и получают смесь имида *экзо-цис*-3,6-эндоксогексагидрофталевой к-ты (**XXII**) с **IX**. Аналогично получают: из **VII—IX**, т. пл. 195—196° (из этилацетата-гексана); из **VI—XXII**, т. пл. 180,5—181,5° (из CCl_4-гексана). Суспензию 1,2 *г* **VIII** и 2,0 *г* Zn-пыли в лед. CH_3COOH встряхивают 10 мин., выдерживают 90 мин. при ~20°, фильтруют и после упаривания получают **VII**, выход 0,47 *г*. **X** обрабатывают жидким NH_3, через 30 мин. отгоняют NH_3 и после возгонки получают **IX**, т. пл. 195—196° (из этилацетата). К горячему р-ру 48 *г* тригидрата хинина в 750 *мл* CH_3OH прибавляют горячий р-р 47,1 *г* **XI** в 200 *мл* CH_3OH, кипятят 20 мин. После очистки выделившуюся соль **XI** и хинина, т. пл. 183—185°, разлагают водн. NH_4OH и выделяют 12,1 *г* (—)-**XI**, т. пл. 134—135,5° (из воды), $[\alpha]D$ —77,5° (*c* 3,56; диоксан). При упаривании метанольного маточного р-ра получают (+)-**XI**, $[\alpha]D$ + 14,1° (*c* 9,09; диоксан). Смесь 2 *г* (—)-**XI** ($[\alpha]D$—52,9°), 20 *мл* CH_3OH и 0,5 *мл* дымящей H_2SO_4 кипятят 2 часа и получают неочищ. диметиловый эфир (—)-**XI**, выход 1,68 *г*, т. пл. 82—84° (из CCl_4-гексана), $[\alpha]D$—73,4° (*c* 1,78; диоксан). Смесь 2,8 *г* (—)-**XI** ($[\alpha]D$ —52,9°) и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 100°, разбавляют 20 *мл* CCl_4 и 50 *мл* технич. гексана и получают (—)-**II**; выход 2,2 *г*, т. пл. 132—137° (из этилацетата-CCl_4), $[\alpha]D$ —59,2° (*c* 1,53; диоксан). Смесь **III** с водой кипятят до растворения и получают **XIV**, т. пл. 331° (из воды). Смесь 2,5 *г* **III**, 50 *мл* CH_3OH и 1 *мл* дымящей H_2SO_4 кипятят 2,5 часа и получают **XIII**, выход 2,6 *г*, т. пл. 199—200° (из этилацетата). Взвесь 10 *г* **III** в 100 *мл* CH_3OH и 50 *мл* ацетона кипятят 7 час., получают **XII**, выход 7,9 *г*, т. пл. 320—321° (из водн. ацетона и из CH_3OH). Горячий р-р 16 *г* тригидрата хинина в 200 *мл* ацетона прибавляют к горячему р-ру 15 *г* **XII** в 400 *мл* ацетона, упаривают до объема 500 *мл*, выдерживают 12 час. при 0°. Выделившуюся хининовую соль **XII** (после очистки, т. разл. 145—148°) разлагают конц. HCl, получают (+)-**XII**, выход 2,5 *г*, т. разл. 319°, $[\alpha]D$ + 2,5° (*c* 2,0; 5% р-р K_2CO_3). Ацетонный маточный р-р упаривают и получают (—)-**XII**, выход 2,4 *г*, т. разл. 319° (из 90%-ного CH_3OH), $[\alpha]D$ —3,3° (*c* 4,7; 10%-ный р-р K_2CO_3). Смесь 0,98 *г* (+)-**XII**, 15 *мл* абс. CH_3OH и 7 капель 30%-ного олеума кипятят 2,75 часа и получают **XIII**, выход 94%. Аналогично этерифицируют (—)-**XII** и получают **XIII**. Смесь 0,384 *г* **XII**, 10 *мл* диоксана и 4 *мл* 6 н. HCl кипятят 82 часа, через 10 дней (~20°) получают **XIV**. Смесь 2,1 *г* **XVII** и 25 *мл* воды нейтрализуют водн. NaOH, оставляют на 2 часа, подкисляют 6 н. HNO_3, в осадке получают **XVIII**, выход 1,2 *г*, т. пл. 157,5—159°. Р-р 122,7 *г* **XV** в 500 *мл* этилацетата при 5° за 1 час 20 мин. обрабатывают 41 *мл* Br_2 в 100 *мл* этилацетата и получают **XVI**, выход 78,3 *г*, Маточный р-р содержит смесь в-в невыясненного строения. Р-р 12,5 *г* **XV** в 150 *мл* CH_2Cl_2 обрабатывают 4,5 *мл* Br_2 и через 12 час. получают **XVI**, выход 20,9 *г*. В. А.

74873. Строение и стереохимия бициклических производных. VII. Дальнейшее изучение бромирования бициклических олефинов. Бромирование *экзо-цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевого ангидрида. Берсон (Further studies on the bromination of bicyclic olefins. The bromination of *exo-cis*-3,6-endomethylene-Δ^4-tetrahydrophthalic anhydride. VII. Berson Jerome A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5748—5751 (англ.)

При действии Br_2 на ангидрид *экзо-цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты (**I**) получен дибромид (**II**), которому ранее (Craig D., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4889; РЖХим, 1954, 30493) была приписана *транс*-структура. Поскольку при взаимодействии с Zn в CH_3COOH **II** отщепляет Br_2, образуя **I** (см. ссылку выше), а *эндо*-**I** (**III**) в этих условиях устойчив (Alder K., Stein G., Liebigs Ann. Chem., 1933, **504**, 247), то для **II** возможны 4 структуры: производные от **II** с *транс*-(**IIа**) (ф-лу см. пред. реф., **IIа** = **II**, X = CH_2), *экзо-цис*-(**IIб**) и *эндо-цис*-(**IIв**) расположением Br-атомов и продукт формальной перегруппировки Вагнера—Меервейна (**IIг**). Ф-ла **IIб** отбрасывается так как она ранее (см. пред. реф.) установлена для в-ва с т. пл. 249°, а ф-ла **IIв** маловероятна на основании правила *экзо*-присоединения к бициклич. олефинам (Alder K., Stein G., Liebigs Ann. Chem., 1935, **515**, 185; 1936, **525**, 183). Кроме того, **IIв** — мезосоединение, а отвечающая **II** дикарбоновая к-та (**IV**) — рацемат, что доказано расщеплением ее на оптич. антиподы. Авторы приписывают **II** строение **IIа**, так как при нейтр-ции, 2 *экв* основания и последующем подкислении **IV** возвращается неизменной, тогда как в этих условиях *эндо-цис*-3, 6-эндометилен-4,5-*экзо-цис*-дибромгексагидрофталевая к-та (**V**) быстро отщепляет 1 *экв* Br^-, превращаясь в соответствующую бромлактонокислоту (см. пред. реф.). Подобно этому диметиловый эфир **IV** (**VI**) устойчив при кипячении в метанольном р-ре $AgNO_3$, а диметиловый эфир **V** (**VII**) в таких условиях легко дает соответствующий бромлактону эфир (**VIII**) (ф-лу см. пред. реф., **VIII** = **XVIII**, R = CH_3). По аналогии с поведением **V** и **VII** дикарбоновая к-та и диметиловый эфир, отвечающие структуре **II** *г*, должны гладко лактонизоваться в соответствующие бромлактонокислоту и бромлактоноэфир, но ни **IV**, ни **VI** не могут лактонизоваться без перегруппировки или эпимеризации. Влияние условий на направление бромирования **I** подобно наблюдавшемуся ранее (см. предыдущую ссылку) при бромировании ангидрида *экзо-цис*-3,6-эндоксо-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты (**IX**). В этилацетате **I** дает только **IIа**, а в CCl_4 катализируемая светом р-ция привела к сложной смеси в-в, из которой были выделены **IIа** и **IIб**. Авторы полагают, что, по меньшей мере, часть **IIб** образуется по свободнорадикальному механизму. По их мнению, стереохимия присоединения Br_2 отчасти контролируется посредничеством промежуточного радикала (**X**). *Эндо*-ангидридная функция оказывает существенное блокирующее (стерич. или электронное) влияние на *эндо*-сторону двойной связи. **II** кипятят 2,5 часа в 50%-ном водн. CH_3CN, выход **IV** 95%, т. пл. 159—160° (вторая т. пл. 184—185°). К горячему р-ру 3,94 *г* **IV** в 20 *мл* ацетона прибавляют горячий р-р 4,15 *г* тригидрата хинина в 100 *мл* ацетона и выделившуюся соль (7,28 *г*) перекристаллизовывают из CH_3OH, разлагают 15%-ной HCl и выделяют (—)-**IV**, выход 0,230 *г*, т. пл. 146—147° (из этилацетата-лигр.), $[\alpha]D$ —56,6° (*c* 0,48; ацетон). Ацетонный и метанольные маточные р-ры объединяют, упаривают до 100 *мл*, выдерживают 3 дня при ~0° и получают 3,94 *г* соли, из которой после подкисления и соответствующей обработки получают (+)-**IV**, выход 1,25 *г*, т. пл. 185—186°; $[\alpha]D$ + 11,3° (*c* 2,13; ацетон). Р-р 0,38 *г* **IV** в 10 *мл* CH_3OH обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2, выход **VI** 0,39 *г*, т. пл. 57,5—59° (из CH_3OH и из CCl_4-лигр.). Аналогично из 0,4 *г* (+)-**IV** ($[\alpha]D$ + 11,3°) получают 0,44 *г* неочищ. (+)-**VI**; $[\alpha]D$ + 27,1° (*c* 0,67; ацетон). Смесь 10 *г* **V**, 50 *мл* CH_3OH и 4 *мл* дымящей H_2SO_4 кипятят 3 часа, получают **VII**, т. пл. 80,5—81,5° (из бзл.-лигр.), Кипятят 5 час. 0,70 *г* **VII** и 1,0 *г* $AgNO_3$ в 25 *мл* CH_3OH, получают **VIII**, выход 0,37 *г*, т. пл. 71—72° (из водн. CH_3OH). Р-р 1,0 *г* **I** в 10 *мл* этилацетата обрабатывают 1,0 *г* Br_2 в 5 *мл* этилацетата, выход **IIа** 92%, т. пл. 187—188° (из бзл.-лигр.). К 1,0 *г* **I** в 35 *мл* CCl_4 прибавляют в темноте р-р 1,0 *г* Br_2 в 5 *мл* CCl_4, оставляют на 5 час., выход **IIа** 62%. К р-ру 1,0 *г* **I** в 30 *мл* CCl_4 в атмосфере N_2 прибавляют 1,0 *г* Br_2 в 5 *мл* CCl_4 при осве-

щении и получают смесь бромидов (выход 95%), при хроматографировании которой на силикагеле (в хлф.-бзл.; 2:1) или дробной кристаллизацией выделяют **IIа** и **IIб**. В смеси присутствует, по меньшей мере, еще один продукт р-ции. В. А.

74874. Новые исследования в области азуленов и азуленогенов. Трейбс (Neuere Untersuchungen über Azulene und Azulenbildner. Treibs W.), Pharmazie, 1956, **11**, № 2, 95—101 (нем.)

Обзор. Библ. 32 назв. Г. В.

74875. К вопросу о возможности получения пенталена. Успехи в области химии бицикло-[0, 3, 3]-октанов. Пауль (Zur Frage der Darstellbarkeit des Pentalens Fortschrittsbericht über Bicyclo-[0, 3, 3]-octane. Paul Heinz), Chem. Technik, 1956, **8**, № 4, 189—198 (нем.)

Уточнена методика получения бицикло-[0, 3, 3,]-октандиона-3,7 (**I**). Дается обзор работ, посвященных вопросу о возможности существования и попытках синтеза бицикло-[0, 3, 3]-октатетраена и его гидрированных производных; р-р 135 *г* $Cl_3CCH(OH)CH(COOCH_3)_2$ (полученного конденсацией диметилмалонового эфира (**II**) с Cl_3CCHO) в 1080 *г* конц. H_2SO_4 выдерживают 12 час. (~20°), выход $Cl_3CCH{=}C(COOCH_3)_2$ (**III**) 103 *г*, т. пл. 66° (из бзн.). К 13,8 *г* Na в 300 *мл* абс. спирта добавляют 79 *г* **I** и при —10° 26,1 *г* **III**, выдерживают 12 час., подкисляют р-ром HCl в CH_3OH, из фильтрата выкристаллизовываются 17 *г* Na-производного тетраметилового эфира бицикло-[0, 3, 3]-октен-1-дион-3,7-тетракарбоновой-2, 4, 6, 8 к-ты, содержащего 1 молекулу кристаллизационного CH_3OH. 10 *г* этого Na-производного восстанавл. в 100 *мл* воды с 50 *г* 2,5%-ной амальгамы Na, выход тетраметилового эф. бицикло-[0, 3, 3]-октандион-3,7-тетракарбоновой-2, 4, 6, 8 к-ты (**IV**) 7 *г*, масло затвердевающее в стеклообразную массу. 7 *г* **IV** нагревают 1 час при 130° с 100 *мл* 25%-ной HCl, выход **I** 2 *г*, т. пл. 82° (из сп.). Библ. 101 назв. Г. В.

74876. Новый метод синтеза спирановых соединений. Хейнс, Хейнс (Neuer Syntheseweg zu Spiro-Verbindungen. Heyns K., Heins A.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 12, 414 (нем.)

При р-ции цикланонов с алициклич. диазосоединениями, полученными действием щелочи на N-нитрозопроизводные ацилированных алициклич. аминов (ср. РЖХим, 1954, 32327), происходит расширение кольца цикланона с образованием спирановых кетонов. Диазоциклогексан (**I**) получают действием щелочи на $C_6H_{11}N(NO)R$, где $R = CH_3 \cdot CO$, C_2H_5OCO, H_2NCO или *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$, или дегидрированием $C_6H_{11}NHNH_2$ действием Ag_2O. Взаимодействием **I** с циклогексаноном в эфире или ксилоле синтезируют спиро-[6,5]-додеканон-1; семикарбазон, т. пл. 208,5—210,5°. Гладкое течение подобных р-ций и их бо́льшая скорость по сравнению с аналогичными р-циями неразветвленных диазоалканов объясняется индуктивным эффектом кольца диазоциклоалкана, увеличивающим положительный заряд С-атома, несущего диазогруппу. Г. В.

74877. Алкилирование бензола амиленами при помощи катализатора на основе фтористого бора. Курашев М. В., Топчиев А. В., Паушкин Я. М., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 6, 839—842

При алкилировании C_6H_6 2-метилбутеном-2 (**I**) и 3-метилбутеном-1 (**II**) над катализатором (КА), содержащим 88,7% $H_3PO_4 \cdot BF_3$ и 11,3% $BF_3 \cdot H_2O$, d_4^{20} 1,8784, независимо от условий р-ции образуется *трет*-амилбензол (**III**), т. кип. 189—191°, $n^{20}D$ 1,4951, d_4^{20} 0,8735, и ди-*трет*-амилбензол (**IV**), т. кип. 258—260°, $n^{20}D$ 1,4840, d_4^{20} 0,8500. **III** и **IV** не нитруются по Коновалову. Строение **III** подтверждено гидрированием в *трет*-амилциклогексан (**V**), выход 99%, т. кип. 198—199°, $n^{20}D$ 1,4574, d_4^{20} 0,8285. Кроме того, **V** синтезирован из *n*-*трет*-амилфенола гидрированием в *n*-*трет*-амилциклогексанол, дегидратацией с последующим гидрированием. Получение **III** при алкилировании C_6H_6 **II** объясняется изомеризацией **II** в **I**, так как 2-фенил-3-метилбутан после 5 час. нагревания с КА при 50° не изменяется. Для получения КА насыщают расплавленную $H_3PO_4 \cdot BF_3$. Для получения **I** и **II** дегидратируют *изо*-$C_5H_{11}OH$ над Al_2O_3 при 320—360° смесь амиленов обрабатывают при 0° 75%-ной H_2SO_4, из верхнего слоя выделяют **II**, т. кип. 19—20°, $n^{20}D$ 1,3461, d_4^{20} 0,6274, а из нижнего кислотного слоя после омыления получают **I**, т. кип. 37—38°, $n^{20}D$ 1,3863, d_4^{20} 0,6595. К 35 *г* **II** прибавляли переменное кол-во C_6H_6 и КА, перемешивали 1 час, установлен выход **III** и **IV** (фракции с т. кип. > 210°, содержащей 93% **IV**). Из 1 моля **II** на 2 моля C_6H_6 за 1,5 часа при 50° с 10% КА, выходы **III** и **IV** равны 60 и 35%, с 15%—63 и 33%, с 20%—65 и 31%, с 25%—67 и 30%. В тех же условиях с 15% КА прибавляют **II** за 4 часа, выходы **III** и **IV** равны 66 и 31%, за 2,5 часа—65 и 31%, за 0,5 часа—61 и 34%. В аналогичных условиях при добавлении **II** за 1,5 часа при 0° выходы **III** и **IV** 42 и 47%, при 15°—50 и 41%, при 80°—71 и 25%. При 50° при соотношении C_6H_6 : **II** = 1:1 получают 42 и 46%, 2:1—63 и 37%, 3:1—64 и 32,6%, 4:1—66 и 30.2%, 8:1—70 и 27%. Алкилаты, полученные при высокой скорости подачи и низких отношениях C_6H_6 : **II** содержат продукты полимеризации и гидродегидрополимеризации **I** и **II**. Н. Ш.

74878. Получение β-метилкоричного спирта и некоторых его производных. Мартен (Sur la préparation de l'alcool β-méthylcinnamique et de quelques-uns de ses dérivés. Martin Henri), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1486—1488 (франц.)

β-Метилкоричный спирт (**I**) получен по схеме: $C_6H_5COCH_3 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)OHC{\equiv}CH$ (**II**) $\rightarrow C_6H_5C$-$(CH_3)OH\ CH{=}CH_2$ (**III**) $\rightarrow C_6H_5C(CH_3){=}CHCH_2Cl$ (**IV**) $\rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5C(CH_3){=}CHCH_2OCOCH_3$ (**V**) $\rightarrow$ **I**. **II** получен по ранее описанному методу (Oroshik W., Medane A. D., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2062). Селективным восстановлением **II** над $Pd/BaSO_4$ (Gibson D., J. Chem. Soc., 1945, 2, 713) получен **III** с колич. выходом, т. кип. 95°/13 *мм*, $n^{19}D$ 1,5320, d_{18}^{18} 0,994. **III** с выходом 70% получен также по ранее описанному методу (см. РЖХим, 1956, 9713). **III** при обработке PCl_3 дал **IV**, т. кип. 67—70°/1 *мм*, $n^{17}D$ 1,567, d_{17}^{17} 1,067, который действием CH_3COONa в CH_3COOH превращен в **V**, т. кип. 137°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5320, d_{18}^{18} 1,0420; при перегонке (из головной фракции, 10%) выделено также 2-фенилбутадиен-1,3, что указывает на возможность отщепления HCl с помощью щел. агента в положении 1,4. Омылением **V** получен **I**, выход 90%, т. кип. 85°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,570, d_{20}^{20} 1,0280. А. К.

74879. Хлорметилирование некоторых эфиров *n*-крезола. Ароян, Титанян, Арзоян (*Պարակրեզոլի մի քանի եթերների քլորմեթիլումը Հարոյան Հ. Ա., Տիտանյան Ս. Հ. և Արզոյան Գ. Հ.*), Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 45—51 (арм.; рез. русс.)

В продолжение прежней работы (РЖХим, 1956, 64874) из *n*-$ROC_6H_4CH_3$, CH_2O и HCl получены соответствующие 2-RO-5-$CH_3C_6H_3CH_2Cl$ (**I**). Показано, что с увеличением алифатич. радикала р-ция хлорметилирования затрудняется. Эфиры *n*-крезола хлорметилируются труднее, чем соответствующие эфиры фенола и *o*-крезола. Получены следующие **I** (приведены значения R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n^{20} *D* и d_4^{20}): CH_3, 69, 94—95/11, 1,5443, 1,1202; C_2H_5, 67,7, 103—104/11, 1,5207, 1,0763; *изо*-C_3H_7, 73, 109—110/14, 1,5185, 1,0603; $CH_2{=}CHCH_2$, 71,2, 110—11/11,

1,5400, 1,0828; C_4H_9, 58,8, 124—125/11, 1,5163, 1,0480; *изо*-C_5H_{11}, 50,7, 130—132°/11, 1,5125, 1,0230. Г. М.

74880. Ацетилирование некоторых диалкилбензолов. II. Найтингейл, Шаккелфорд (The acetylation of some dialkylbenzenes. II. Nightingale Dorothy V., Shackelford James M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 133—135 (англ.)

Ацетилирование *п* = (**I**) и *м*-цимола (**Ia**) действием CH_3COCl в присутствии $AlCl_3$ при т-ре 0—5° сопровождается миграцией алкильной группы и приводит к смеси 5-изопропил-(**II**) [т. кип. 125—128°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,5255; семикарбазон (СК), т. пл. 147°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 143,5—144°] и 4-изопропил-2-метилацетофенона (**IIa**) (т. кип. 140—143°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5198; СК, т. пл. 94°; ДНФГ, т. пл. 130°) (с преобладанием **IIa**). В аналогичных условиях из *п* = (**III**) и *м*-*втор*-бутилтолуола (**IIIa**) образуется смесь 5-*втор*-бутил-(**IV**) (т. кип. 135—137°/15 *мм*, $n^{24}D$ 1,5209; ДНФГ, т. пл. 126°) и 4-*втор*-бутил-2-метилацетофенона (т. кип. 141—142°/16 *мм*, $n^{24}D$ 1,5201; ДНФГ, т. пл. 140,0°—141°). Ацетилирование **I**, **Ia**, **III** и **IIIa** в присутствии $FeCl_3$ протекает практически однозначно и приводит соответственно к **II** (выход 41%), **IIa** (выход 31%), **IV** (выход 29%) и **IVa** (выход 54%). При ацетилировании 81 *г* *п*-ди-*втор*-бутилбензола в присутствии $FeCl_3$ при т-ре не выше 5° или при 20—30° получен 2,5-ди-*втор*-бутилацетофенон, выход 2 *г*, т, кип. 100—105°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5050; СК, т. пл. 161°. Строение **II**, **IV** и 2,5-диметилацетофенона доказано окислением разб. HNO_3 до 4-метилизофталевой к-ты (т. пл. 322°), а **IVa** и 2,4-диметилацетофенона — до метилтерефталевой к-ты (т. пл. 332°). Приведены спектральные данные для 2,5- и 2,4-диалкилацетофенонов. Прe̊дыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 49675. В. З.

74881. Перегруппировка окисей стильбена, катализируемая кислотами. Хаус (The acid-catalyzed rearrangement of the stilbene oxides. House Herbert O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3070—3075 (англ.)

В присутствии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (**I**) как *цис*-(**II**). так и *транс*-окиси стильбена (**III**) в эфире или в C_6H_6 перегруппировываются в дифенилацетальдегид (**IV**). Образование дезоксибензоина (**V**) как промежуточного продукта исключается, так как **V** не изомеризуется в условиях р-ции. В присутствии $MgBr_2$ в C_6H_6 или в смеси C_6H_6-эфир превращается в **IV** с примесью 1—3% **V**; **III** в этих условиях дает смесь **IV** и **V**. Присутствие эфира в исходной смеси с **III** увеличивает содержание **V** в продуктах р-ции, что подтверждает возможность промежуточного образования в более полярной смеси C_6H_6-эфир броммагниевой соли *эритро*-2-бром-1,2-дифенилэтанола (**VI**). Для доказательства обработкой как *эритро*-(**VII**), так и *трео*-2-бром-1,2-дифенилэтанола (**VIII**) C_2H_5MgBr с последующим кипячением в C_6H_6 получены: из **VII** — **V**, из **VIII** — **IV**. В подтверждение того, что **VI**, а не **III** — непосредственный предшественник **V**, изучены перегруппировки изомерных *эритро*-2-бром-1-(4-хлорфенил)-2-фенилэтанола (**IX**) и *эритро*-2-бром-2-(4-хлорфенил)-1-фенилэтанола (**X**). При обработке **IX** и **X** C_2H_5MgBr в кипящем C_6H_6 образуются *п*-хлорфенилбензилкетон (**XI**) и *п*-хлорбензилфенилкетон (**XII**) соответственно; следовательно, окись *транс*-*п*-хлорстильбена (**XIII**) не является промежуточным продуктом. Хотя не исключено превращение **VIII** в **II** до перегруппировки, предполагается, что броммагниевая соль **VIII** (**XIV**) непосредственно превращается в **IV**. **IX** и **X** синтезированы восстановлением α-бромбензил-*п*-хлорфенилкетона (**XV**) и α-бром-*п*-хлорбензилфенилкетона (**XVI**) $NaBH_4$. К р-ру $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,5 моля $C_6H_5CH_2Cl$) в 450 *мл* эфира прибавляют по каплям 0,5 моля *п*-ClC_6H_4CHO в 300 *мл* эфира, после обычной обработки получают *п*-$ClC_6H_4CHOHCH_2C_6H_5$ (**XVII**), выход 67,5%, т. кип. 145—158°/0,07—0,1 *мм*, т. пл. 52,5—54° (из C_6H_{24}). 0,1 моля **XVII** в 250 *мл* спирта и 125 *мл* HCl (к-ты) нагревают 19 час. при 100° с прибавлением спирта и получают *транс*-*п*-хлорстильбен (**XVIII**), выход 49,2%, т. пл. 128—129° (из сп.). Смесь 0,0325 моля **XVIII**, 150 *мл* $CHCl_3$ и 5 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ обрабатывают по каплям 0,05 моля 43,1%-ного р-ра CH_3COOOH при 16°, перемешивают 48 час. и получают **XIII**, выход 88,7%, т. пл. 99—100° (из CH_3OH). Для идентификации получены 2,4-динитрофенилгидразоны (ФГ) **IV**, т. пл. 150—151° (из сп.); **XII**, т. пл. 222—223,5° (из сп.-этилацетата); **XI**, т. пл. 209—210° (из сп.-этилацетата), и димедоновое производное (ДП) **IV**, т. пл. 209,9—210,5°. К р-ру 0,0026 моля **II** или **III** в 25 *мл* C_6H_6 или эфира прибавляют 2 *мл* **I**, перемешивают 1—15 мин., разбавляют эфиром и после отгонки р-рителей выделяют **IV** в виде ФГ или ДП. **V** в аналогичных условиях не реагирует. К смеси 3 *г* Mg и 150 *мл* безводн. эфира прибавляют по каплям 2 *мл* Br_2. Эфират $MgBr_2$ отделяют и растворяют в 100 *мл* C_6H_6 или смеси C_6H_6-эфир. К р-ру 0,5 *г* **II** или **III** в C_6H_6 или смеси C_6H_6-эфир прибавляют 25 *мл* р-ра эфирата $MgBr_2$, кипятят, разбавляют эфиром и выделяют продукты р-ции в виде ФГ. Для времени р-ции 15 мин. и 17,5 часа в C_6H_6, 3 часа в смеси эфира-C_6H_6 (2 : 1) и 100 мин. в смеси 1 : 1 получен выход **IV** из **II** 65, 55, 25, 56%; из **III** 35, 39, 12, 14%; а также выход **V** из **II** 3, 0, 1, 0%; из **III** 12, 10, 18, 44% соответственно. К 0,01 моля *транс*-стильбена, 2 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 100 *мл* ацетона, 25 *мл* воды и 25 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,02 моля N-бромацетамида (**XIX**), через 2 часа упаривают до 75 *мл*, разбавляют 300 *мл* воды, экстрагируют эфиром **VII**, выход 62,2%, т. пл. 84,5—85,5° (из петр. эф.-C_6H_{14}). Р-р 0,0051 моля **II** в 25 *мл* эфира насыщают HBr, через 24 часа (∼ 20°) отгоняют эфир, остаток растворяют в петр. эфире, охлаждают сухим льдом и с колич. выходом получают **VIII**, т. пл, 51—52°. 277 *мг* **VIII** в 15 *мл* спирта обрабатывают р-ром 180 *мг* $AgNO_3$ в 6 *мл* воды, нагревают 5 мин. при 50°, разбавляют 10 *мл* C_2H_5OH, из фильтрата выделяют **IV** в виде ФГ, выход 50,5%. Аналогично проводят перегруппировку **VII** в **V**, выход 55,3%. К р-ру 0,25 *г* **VII** в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют 1 *мл* 1 *М* C_2H_5MgBr в смеси C_6H_6-эфир (1 : 1), кипятят 30 мин., выделяют **V** в виде ФГ, выход 85%. Аналогично перегруппировкой **VIII** получен **IV**, выход 65%. К р-ру 0,71 *г* **VIII** в 10 *мл* C_6H_6 прибавляют 25 *мл* р-ра эфирата $MgBr_2$ в C_6H_6, кипятят 30 мин., обрабатывают. как описано ранее, выделено 70 *мг* *мезо*-α,α′-дибромдибензила, т. пл. 241—222°. К смеси 0,01 моля **XVIII**, 2 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 125 *мл* ацетона, 25 *мл* воды и 25 *мл* CH_3COOH прибавляют 0,02 моля **XIX**, фракционной кристаллизацией выделяют **X**, выход 8,3%, т. пл. 85—86,5° (из C_6H_{14}); *п*-нитробензоат, т. пл. 157—159° (из сп.). К р-ру 0.01 моля **XVI** в 50 *мл* CH_3OH прибавляют 0,11 *г* $NaBH_4$ в 15 *мл* CH_3OH, через 2 мин. подкисляют разб. HCl, упаривают и отделяют **XII**, выход 10%, т. пл. 134—135,5°; фильтрат выливают в воду, экстрагируют эфиром, остаток после отгонки эфира растворяют в C_6H_{14} и фракционной кристаллизацией получают *трео*-2-бром-2-(4-хлорфенил)-1-фенилэтанол (**XX**), выход 44,5%, т. пл. 122—123,5°. Аналогично восстанавливают **XV**, после обработки хроматографируют на 150 *г* смеси целита-$MgSO_4$ (1 : 5) и получают **XI**. выход 4%, т. пл. 104—106° (из C_5H_{12}); из других фракций выделяют **IX**, выход 9%, т. пл. 57—58° (из C_5H_{12}). К р-ру 280 *мг* **X** в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют C_2H_5MgBr, обрабатывают как описано выше и получают **XII**, выход 41%. К р-ру 140 *мг* **IX** в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,5 *мл* 1 *М* р-ра C_2H_5MgBr и выделяют **XI**, выход 22%. Приведены ИК-спектры **VIII—X**, **XII**, **XVII**, **XVIII**, **XX**. Ю. В.

74882. Влияние избытка катализатора на бромирование ацетофенона. Пирсон, Поп (The swamping catalyst effect in bromination of acetophenone. Pearson D. E., Pope H. W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 381 (англ.)

При бромировании ацетофенона (**I**) с добавкой 3 молей $AlCl_3$ получают *м*-бромацетофенон (**II**), а фенацилбромид не образуется. Предполагают, что метильная группа **I** в комплексе с $AlCl_3$ дезактивируется, а Br_2 становится активнее. К 0,84 моля безводн. $AlCl_3$ добавляют 0,28 моля **I**, затем за 10 мин. 0,28 моля Br_2 и перемешивают 1 час. при 20°, выход **II** 59,4%. Н. Ш.

74883. Изомерия и полиморфизм β-метоксихалкона. Икэда (シベンゾイルメタンのエノール メチルエーテルの異性と多形. 池 田健郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75** № 5, 569—571 (япон.)

Получены два новых β-метоксихалкона: *транс*-(**I**), т. пл. 74°, и смесь *цис*- и *транс*-(**II**), т. пл. 45—46°, кроме уже известных *цис*-(**III**), т. пл. 65°, *транс*-, т. пл. 78° и *транс*-(**IV**), т. пл. 81°. **IV** нагревался в CH_3OH, часть р-рителя удалялась, р-р быстро охлаждался и энергично растирался стеклянной палочкой. Полученный **I** в твердом состоянии устойчив, но постепенно переходит в **IV** при соприкосновении со стеклянной стенкой. Его УФ-спектр идентичен спектру **IV**. **IV** растворялся в абс. CH_3OH, который полностью удалялся нагреванием, из оставшегося масла охлаждением в холодильнике получено **III**, последующее охлаждение дало **II**, УФ-спектр которого соответствует спектру смеси *цис-транс* 1 : 1. Чистые *цис*- или *транс*-изомеры оставлены на 2 недели в *н*-C_7H_{16}. Получена равновесная смесь *цис-транс* 72 : 28 (мол. %), как видно из УФ-спектров. Чистые *цис*- или *транс*-изомеры в абс. сп. дали те же результаты.

Chem. Abstrs, 1955, 49. № 5, 10221. Koji Nakanishi.

74884. Применение полифосфорной кислоты в качестве конденсирующего агента. I. Ацилирование фенолов карбоновыми кислотами (Новый метод ацилирования фенолов). Накадзава, Мацуура (縮合劑としてのポリ燐酸の應用 に關する研究. 第1報. カルボン酸 によるフエノールのアシル化 (フエノールの新アシル化法). 中澤 浩一, 松浦信), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 1, 69—71 (япон.; рез. англ.)

Смесь 3,8 *г* C_6H_5OH, 3 *г* CH_3COOH и 20 *г* H_4P_2O через 24 часа разлагают водой, извлекают эфиром, встряхивают с 5%-ным NaOH, выделено нейтр. масло $C_6H_5OCOCH_3$ (**I**), т. кип. 70°/9 *мм*, и растворимый в щелочах *n*-$HOC_6 \cdot H_4COCH_3$ (**II**), т. пл. 107°; при нагревании смеси (15 мин.) получают 1,6 *г* **I** и 1,8 *г* **II**. Аналогично из 1,7 *г* C_6H_5OH, 2,7 *г* C_6H_5COOH и 20 *г* $H_4P_2O_7$ при нагревании (10 мин.) получен $C_6H_5OCOC_6H_5$, т. пл. 70°. 1,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4OH$, 1,5 *г* $C_6H_5CH_2COOH$ и 10 *г* $H_4P_2O_7$ нагревают 20 мин., получен 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4OOCCH_2C_6H_5$, т. пл. 78°; аналогично, ацилирование *n*-$C_6H_4(OH)_2$ приводит к *n*-$C_6H_4(OR)_2$ (перечисляются R и т. пл. в °C): CH_3CO, 122; C_2H_5CO, 115; $C_5H_{11}CO$, 60; C_6H_5CO, 203. Ацилирование *м*-$C_6H_4(OH)_2$ при помощи CH_3COOH на холоду ведет к *м*-$C_6H_4(OCOCH_3)_2$, т. кип. 146°/12 *мм*, при нагревании образуется 4,6-$(CH_3CO)_2C_6H_2(OH)_2$-1,3, т. пл. 182°, 4-CH_3CO-5-$OHC_6H_3OCO \cdot CH_3$, т. пл. 76° и 2,4-$(HO)_2C_6H_3COCH_3$, т. пл. 142°. Смесь 0,55 *г* *м*-$C_6H_4(OH)_2$, 1,8 *г* C_6H_5COOH и 10 *г* $H_4P_2O_7$ нагревают 20 мин., получают 1,1 *г* м-$C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, т. пл. 117°. Ацилирование фенолфталеина при помощи CH_3COOH или C_6H_5COOH при нагревании ведет к *о*-$C_6H_4C(C_6H_4OR$-*n*$)OCO$ (R = CH_3CO т. пл. 143° и R = C_6H_5CO т. пл. 169); аналогично 2,2-дифенолизатин дает 2,2-*бис*-(*n*-ацетоксифенил)-аналог, т. пл. 248°, или 2,2-*бис*-*n*-бензоксифенил)-аналог, т. пл. 220°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 1631; K. Kitsuta.

74885. Выделение γ-резорциловой кислоты из смеси β- и γ-резорциловых кислот. Шах, Шах (Separation of γ-resorcylic acid from a mixture of β and γ-resorcylic acids. Shah L. G., Shah G. D.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C) 15**, B159 — B160 (англ.)

Предложен удобный метод разделения смеси β- и γ-резорциловых к-т (**I**, **II**) переведением **I** в тозильное производное р-цией с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (**III**), с которым **II** не взаимодействует вследствие наличия в **II** внутрикомплексной связи. (ср. Venkataraman, Ramanathan, Current Sci., 1952, **21**, 283). К смеси 0,761 *г* **I**, 0,759 *г* **II** и 1,5 *г* **III** в 20 *мл* ацетона прибавляют при перемешивании 20 *мл* 25%-ного K_2CO_3, через 2 часа большую часть ацетона выпаривают, подкислением фильтрата осаждают 2-окси-4-тозилоксибензойную к-ту, выход неочищ. 1,43 *г*, т. пл. 182—184° (из водн. сп.), из р-ра эфиром извлекают **II** выход (после перекристаллизации) 0,650 *г*. Е. Ф.

74886. Исследование в области производных n-алкоксибензойных кислот. Сообщение XIII. α-Метил-γ-диалкиламинопропиловые эфиры n-(β-алкоксиэтилокси) бензойных кислот и их четвертичные соли. Минджоян А. Л., Дохикян А. А., Докл. АН АрмССР, 1956, **22**, № 3, 111—117 (рез. арм.)

Синтезированы аминоэфиры (АЭ) общей ф-лы *n*-$ROCH_2CH_2OC_6H_4COOCH(CH_3)CH_2CH_2NR'_2$, где $R' = CH_3$ (**I**), $R' = C_2H_5$ (**II**), их иодметилаты (ИМ) и иодэтилаты (ИЭ) с целью выяснения преимущества γ-амино-α-метилпропиловой группы по сравнению с β-аминоэтиловой в в-вах этого типа, обладающих холинолитич. действием, а также с целью изучения влияния второго эфирного кислорода группы ROC по сравнению с аналогичными производными *n*-алкоксибензойных к-т. Получены следующие **I** (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °C ИМ, ИЭ и пикрата): C_2H_5 85,6, 200—201/12, 1,5025, 1.0320, 94—95, 121—122, 108—109; C_3H_7, 87,3, 195—196/12, 1,4991, 1,0188, 120—221, 128—129, 102—103; *изо*-C_3H_6, 77,2, 157—158/13, 1,5009, 1,0115, 168—169, 134—135, 99—100; C_4H_9. 81,9.211—212/10, 1,4958, 0,9966, 127—128, 124—125, 89—90; *изо*-C_4H_9, 86,7, 204—205/12, 1,4944, 0,9958, 132—133, 106—107, 100—101; C_5H_{11}, 80,2, 185—186/12, 1,4980, 0,9978, 132—133, 111—112, 104—105; *изо*-C_5H_{11}, 89,2, 194—195/10, 1,4952, 0,9924, 125—126, 95—96,—. Получены следующие **II** (приведены те же показатели): C_2H_5. 70,4, 211—212/12, 1,4497, 1,0158, 85—86, 99—100, 68—69; C_3H_7, 91,0, 208—209/12, 1,4963, 1,0025, 83—84, 101—102,—; *изо*-C_3H_7, 70,9, 195—196/13, 1,4973, 0,9971, 103—104. 131—132, 105—106; C_4H_9, 76,3, 223—224/10, 1,4962, 0.9874, 93—94, 116—117, 94—95; *изо*-C_4H_9 84,3, 216—217/12, 1,4927, 0,9819, 88—89, 83—84, 82—83; C_5H_{11}, 80,2, 199—200/12, 1,4957, 0,9829, 92—93, 99—100, 89—90; *изо*-C_5H_{11}, 86,0, 203—204/10, 1,4938, 0,9804, 65—66, 89—90,—. ИМ и ИЭ получены с выходом 85,4—98,5%. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 64898. Е. Ф.

74887. Алкилирование дифенилацетонитрила некоторыми моногалоидопроизводными в присутствии амида калия в жидком аммиаке. Дегидроцианирование полифенилнитрилов в олефины. Хаусер, Брейсен (Alkylations of diphenylacetonitrile with certain halides by potassium amide in liquid ammonia. Dehydrocyanations of polyphenyl nitriles to form olefins. Hauser Charles R., Brasen Wallace R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 82—83 (англ.)

Описано алкилирование $(C_6H_5)_2CHCN$ (**I**) хлористым бензилом (**II**), $C_6H_5CHClCH_3$ (**III**) и $(C_6H_5)_2CHCl$ (**IV**) в присутствии KNH_2 в жидком NH_3 и эфире. Полученные соответственно $C_6H_5CH_2C(C_6H_5)_2CN$ (**V**), $C_6H_5(CH_3)CHC(C_6H_5)_2 \cdot CN$ (**VI**) и $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)_2CN$ (**VII**) устойчивы к гидролизу в кислой и щел. средах. **V—VII** при дальнейшем действии $KNH_2 + NH_3$ превращаются с отщеплением HCN в полифенилолефины. К р-ру 0,25 моля K в 500 *мл* жид-

кого NH_3 прибавляют 0,25 моля **I** и р-р 0,255 моля **II** в 100 *мл* эфира; перемешивают 1 час, приливают 300 *мл* эфира, после улетучивания NH_3 прибавляют воду, выход **V** 99%, т. пл. 126,5—127,5° (из CH_3OH). Аналогично получают **VI**, выход 89%, т. пл. 103,5—104,5°, и **VII**, выход 96%, т. пл. 242° (разл.). К р-ру 0,115 моля KNH_2 в 500 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,113 моля **V** и 200 *мл* эфира и перемешивают 1 час; выход $C_6H_5CH{=}C(C_6H_5)_2$ 93,5%, т. пл. 68,5—69,5° (из CH_3OH-ацетона). Из **VI** таким же образом получают $C_6H_5(CH_3)C{=}C(C_6H_5)_2$, выход 80%, т. пл. 86—87°, и из **VII** $(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$, выход 44%, т. пл. 220—221° (из бзл.-CH_3OH). П. А.

74888. Бромирование соединений, содержащих два ароматических ядра. Часть XVI. Бромирование некоторых ариламидов 2-окси-3-метилбензойной (*о*-крезотиновой) кислоты. Патакут, Джадхав (Bromination of compounds containing two aromatic nuclei. Part XVI. Bromination of some arylamides of 2-hydroxy-3-methylbenzoic acid (*o*-cresotic acid). Patakoot V. R., Jadhav G. V.), J. Indian. Chem. Soc., 1956, **33**, № 2, 143—145 (англ.)

При действии 1 моля Br_2 на ариламиды 2-HO-3-$CH_3C_6H_3CONH$ Ar (**I**) в горячей CH_3COOH бром вступает в оба ароматич. ядра (за исключением **I**, где Ar = *о*-, *м*-,*п*-$NO_2C_6H_4$ (**Iа, б, в**) и Ar = *п*-$CH_3C_6H_4$). Это указывает на большую реакционную способность **I** по сравнению с соответствующими анилидами с группой NO_2 вместо CH_3 в положении 3 (ср. J. Univ. Bom., 1951, **20**, Pt. III, 97). С 2 молями Br_2 во всех случаях, за исключением **Iа, б, в**, образуются дибромпроизводные. Строение бромированных **I** доказано гидролизом 10%-ным NaOH или 80%-ной H_2SO_4 до соответствующих к-т и аминов. К 1 *г* **I** в кипящей CH_3COOH (в случае **I**, Ar = нафтил-2, 70—80°) прибавляют 50%-ный р-р Br_2 в CH_3COOH, получают бромпроизводное **I** 2-HO-5-Br-3-$CH_3C_6H_2CONHAr'$, выход 1,5—1,8 *г* (приведены Ar в исходном **I**, кол-во CH_3COOH и р-ра Br_2 в *мл*, положение Br в Ar', т. пл. в °С (из сп. или CH_3COOH); C_6H_5, 30, 6, 4-Br, 162—163; *о*-$CH_3C_6H_4$, 15, 5,2, 4-Br, 154—155; *м*-$CH_3C_6H_4$, 40, 5,2, 4-Br, 162—163; *п*-$CH_3C_6H_4$, 30, 2,5,—, 162—163; *п*-$CH_3C_6H_4$, 30, 5,2, 2-Br, 204—205; *о*-$NO_2C_6H_4$, 40, 3,—, 184—185; *м*-$NO_2C_6H_4$, 40, 3,—, 210—211; *п*-$NO_2C_6H_4$, 60, 3,—, 265—266; *о*-$CH_3OC_6H_4$, 30, 5, 5-Br, 145—146; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 30, 9, 3-Br, 185—186; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 20, 5, 3-Br, 184—185; нафтил-2, 25, 5, 1-Br, 145—146. 2 *г* **I** постепенно прибавляют к 3 *мл* жидкого Br_2, оставляют на ~12 час. при 20°, разбавляют водой, обрабатывают $NaHSO_3$, получают 2-OH-5-Br-3-$CH_3C_6H_2CONHAr''$, выход 1,7—2 *г* (приведены Ar в **I**, положение Br в Ar'', т. пл. в °С (из сп. или CH_3COOH): C_6H_5, 2,4-Br_2, 197—198, *м*-$CH_3C_6H_4$, 4,6-Br_2, 183—184; *п*-$CH_3C_6H_4$, 2-Br, 204; *о*-$NO_2C_6H_4$, 4-Br, 168—169; *м*-$CH_3C_6H_4$, 6-Br, 205—206; *п*-$NO_2C_6H_4$, 2-Br, 240—241; *о*-$CH_3OC_6H_4$, 5,6-Br_2, 149—150, *п*-$CH_3OC_6H_4$, 2,5-Br_2, 215—216; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 2,5-Br_2, 245—246, нафтил-2, 1,3,5-Br_3, 163—164. Часть XV см. РЖХим, 1955, 11631. Е. Ф.

74889. Получение ароматических полиоксисоединений и полиоксикарбоновых кислот. Сообщение I. Реакции с тетраэтиловым эфиром 1, 1, 3, 3-пропантетракарбоновой кислоты. Фридрих, Шварц (Über die Darstellung aromatischer Polyhydroxyverbindungen und Polyhydroxycarbonsäuren, I. Mitteilung: Kondensatiosreaktionen mit Propantetracarbonsäure-(1, 1, 3, 3)-tetraäthylester. Friedrich Karlheinz, Schwarz Justus), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1204—1207 (нем.)

С целью получения соединений, близких к дубильным в-вам, $CH_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2$ (**I**) превращен в $CH_2[C(MgOC_2H_5)(COOC_2H_5)_2]_2$ (**II**), которое хорошо растворимо в неполярных р-рителях; изучены р-ции **II** с ArCOCl (**IIIа—в**) (здесь и далее **а** Ar=*м*-BrC_6H_4; **б** Ar=*п*-$NO_2C_6H_4$, **в** Ar=3,5-$(NO_2)_2C_6H_3$) и 2'= броммезитолом (**IV**). При р-ции **II** с **III** образуются дикетоны $ArCO(CH_2)_3COAr$ (**Va — в**). Из **II** и **IV** получен диэтиловый эфир 1,5-*бис*-(2-окси-3,5-диметилфенил)-пентандикарбоновой-2,4 к-ты (**VI**), образующий при омылении ди-δ-лактон 1,5-*бис*,-(2-окси-3,5-диметилфенил)-пентандикарбоновой-2,4 к-ты (**VII**). При р-ции **II** с оксалилхлоридом (**VIII**) образуется диэтиловый эфир 1,2-дикетопентаметилендикарбоновой-3,5 к-ты (**IX**), который идентифицирован в виде феназина (**X**). Все р-ции **II** проведены без выделения его из р-ра, ввиду склонности **II** полимеризоваться с образованием $C_2H_5OMg(CR_2CH_2CR_2)_nOC_2H_5$ (**XI**), где $R{=}COOC_2H_5$. К 0,05 моля **I** и 0,1 моля Mg в стружках в абс. C_6H_6 медленно прибавляют 0,1 моля абс. спирта, полученный р-р **II** после отделения Mg используют для дальнейших превращений. При упаривании в вакууме остается **XI** ($n{=}\sim3$). К р-ру **II** (из 0,05 моля **I**) при нагревании прибавляют р-р 0,1 моля **IIIа** в C_6H_6, осадок гидролизуют разб. H_2SO_4 и получают **Vа** в виде масла, выход 15%; дисемикарбазон, т. пл. 214° (из CH_3OH). Аналогично из **IIIб** получают **Vб**, выход 11,7%, т. пл. 192°; из **IIIв**, — **Vв** выход 8,3%, т. пл. 219—220° (из бзл.). Из р-ра **II** и **IV** получают **VI**, выход 13,1%, т. пл. 154° (из C_6H_{12}); омыление **VI** 10%-ным водно-спирт. р-ром KOH приводит к **VII**, выход 90%, т. пл. 135—136° (из водн. CH_3OH). При р-ции **II** с **VIII** в эфире получен **IX**, который с *о*-фенилендиамином образует **X**, т. пл. 204° К. Х.

74890. Получение *п*-анизилнитрометана. Залукаев Л., Ванаг Э. Latvijas PSR Zinātnu Akad. Vēstis., Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 3 (104), 109—114 (рез. латыш.)

Нитрованием 2-(*п*-метоксифенил)-индандиона-1,3 (**I**) получен 2-нитро-2-(*п*-метоксифенил)-индандион-1,3 (**II**), гидролиз которого приводит к образованию *п*-анизилнитрометана (**III**). При нитровании 2-(*м*, *п*-метилендиоксифенил)-индандиона-1,3 (**IV**) образуется динитропроизводное (**V**), по-видимому 2-нитро-2-(3,4-метилендиокси-5-нитрофенил)-индандион-1,3. К 11,5 *г* **I** в 115 *мл* лед. CH_3COOH добавлено 50 *мл* HNO_3 (*d* 1,38), смесь нагрета, затем охлаждена, получен **II**, выход 92%, т. пл. 147—148° (разл., из сп.). При нитровании **I** в 80%-ной CH_3COOH образуется помимо **II** 1,2-динафтил-1,2-ди-(*п*-метоксифенил)-этан, т. пл. 247—249°. Действие CH_3ONa на **II** в CH_3OH приводит к метиловому эфиру α-нитро-α-(*п*-метоксифенил)-ацетофон-*о*-карбоновой к-ты (**V**, к-та), выход 50%, т. пл. 78—79° (из сп.). Аналогично получен этиловый эфир **V**, выход 74%, т. пл. 70°. Метиловый эфир **V** (из 22 *г* **II**) обработан 10%-ным NaOH, после подкисления разб. CH_3COOH, экстрагирования масла CCl_4, отгонки р-рителя, нагревания с $(CH_3CO)_2O$, разбавления через 2 дня водой и перегонки с паром получено 3,6 *г* **III**, т. кип. 143—150°/8—10 *мм*. К 1 *г* **II** в 3 *г* лед. CH_3COOH добавлена смесь 5 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* дымящей HNO_3, после перемешивания при нагревании и разбавления водой получено 1,05 *г* динитропроизводного, т. пл. 143° (из сп.). К р-ру C_2H_5ONa (из 1 *г* Na) добавлено 6,7 *г* фталида и 7,5 *г* гелиотропина, смесь нагревали 15 мин. и выливали в холодную воду после подкисления разб. H_2SO_4 получен **IV**, выход 23%, т. пл. 155—156° (из сп.). При нитровании **IV** в лед. CH_3COOH HNO_3 (*d* 1,38) выделено незначительное кол-во **V**, т. пл. 155—156° (из сп.). С. И.

74891. Алкоксилирование *п*-нитрохлорбензола в присутствии двуокиси марганца. Засосов В. А., Метелькова Е. И. Мед. пром-сть СССР, 1956, № 2, 29—31

Разработаны условия алкоксилирования *п*-$NO_2C_6H_4Cl$ (**I**) спиртом и NaOH в присутствии MnO_2. В р-р 0,362 моля NaOH в 3,12 моля спирта при 60—65° вносят 7,5 *г* MnO_2 и 0,314 моля **I** и кипятят 8—10 час. Получают *п*-нитрофенетол, выход 90—91%, т. пл. 58—60°. Пригодна MnO_2, получающаяся при применении $KMnO_4$ в качестве окислителя, а также при р-ции между $KMnO_4$ и $MnSO_4$. Применение очищ. MnO_2, а также сокращение кол-в спирта и щелочи вызывает образование *п*, *п*'-дихлоразоксибензола. Н. И.

74892. Восстановление ароматических нитропроизводных каталитическим гидрированием в присутствии скелетной меди. Жадо, Брен, Руане (Réduction des dérivés nitrés aromatiques par hydrogénation catalytique en présence de cuivre-Raney. Jadot J., Braine R., Roynet H.), Bull. Soc. roy. sci. Liége, 1956, **25**, № 1, 79—88 (франц.)

Показана возможность избирательного восстановления в присутствии скелетной Cu NO_2-группы в ароматич. соединениях. В замещ. динитросоединениях восстановлению подвергается NO_2-группа в пара-положении. В динитропроизводных полициклич. углеводородов, а также соединений, содержащих CH_3O-, C_2H_5O- и NH_2-группы, восстановление обеих NO_2-групп происходит одновременно. Присутствие НО-группы или Cl препятствует восстановлению NO_2-группы. Скорость восстановления $C_6H_5NO_2$ одинакова в C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, $C_2H_5C_6H_5$, C_6H_{12} и CH_3OH; в х. ч. C_6H_6 скорость несколько понижена. К р-ру 5 *г* нитросоединения в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют 2—3 *г* скелетной Cu и гидрируют 10—15 мин. при начальном давлении $H_2 \sim 90$ *ат*. Из 2,4-динитротолуола при 130° получен с колич. выходом 2-нитро-4-аминотолуол; при $> 140°$ образуется 2,4-диаминотолуол. 2,4-динитроацетоксинафталин при 100° превращается в 2,4-диаминоацетоксинафталин, выход 90%, т. пл. 280° (разл.; из разб. CH_3COOH). 4,4′-динитродифенил дает при 100° бензидин, выход 90%. Из 2,2′-диацетокси-5,5′-динитродифенилметана получен при 100° диамин, превращенный ацетилированием в тетраацетильное производное, выход 89%, т. пл. 250°. 2,4-динитрофенетол дает при 110° диаминофенетол, выход 90%, т. пл. 57—68° (из сп.); диацетильное производное, т. пл. 199—200° (из сп.). Из 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COOC_2H_5$ при 130° получен эфир 3-нитро-5-аминобензойной к-ты, т. пл. 155—156° (из сп.); ацетильное производное (АП), выход 95%, т. пл. 169° (из разб. CH_3COOH); при 140° восстанавливаются обе NO_2-группы, т. пл. 3,5-$(NH_2)_2C_6H_3COOC_2H_5$ 84° (из воды); диацетильное производное, выход 95%, т. пл. 184°. 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3OCOCH_3$ восстанавливают при 100° и ацетилируют; выход 4-нитро-2-ацетаминоацетоксибензола 40%, т. пл. 196° (из сп.); при 180° и последующем ацетилировании получен 2,4-диацетаминоацетоксибензол, выход 40%, т. пл. 180°. 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3OCH_3$ дает при 110° диаминоанизол, т. пл. 67—68° (из CH_3OH); АП, выход 95%, т. пл. 203—205°. Из *м*-$NO_2C_6H_4COCH_3$ при 110° получен *м*-NH_2-$C_6H_4COCH_3$, выход 90%, т. пл. 92—94° (из разб. сп.); АП, т. пл. 128—129° (из сп.); при 150° образуется *м*-NH_2-$C_6H_4CHOHCH_3$, выход 85%, т. пл. 63°. Из 3-нитро-4-метилбензофенона при 110° получен 3-амино-4-метилбензофенон, выход 90%, т. пл. 108—110°; АП, т. пл. 108° (из разб. CH_3COOH); при 150° и последующем ацетилировании выделяют 3-ацетамино-4-метилбензгидрол, выход 80%, т. пл. 132—135,5° (из разб. CH_3OH). Восстановление *n*-$NO_2C_6H_4CH{=}CHCOOCH_3$ при 100° дает *n*-$NH_2C_6H_4CH{=}CHCOOCH_3$, т. пл. 128—129° (из воды); АП, выход 90%, т. пл. 193°; при 150° образуется *n*-$NH_2C_6H_4CH_2CH_2COOCH_3$, т. пл. 55°; АП, выход 85%, т. пл. 123°. При восстановлении *n*-$NO_2C_6H_4CH_2CN$ при 100—230° получают *n*-$NH_2C_6H_4CH_2$-CN, т. пл. 45° (из воды); АП, выход 65%, т. пл. 96°. Восстановлением 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NH_2$ при 100° и последующим ацетилированием получен 1, 2, 4-триацетаминобензол, выход 55%, т. пл. 235°. П. А.

74893. Реакция метилвинилкетона. II. Реакция метилвинилкетона с анилином. Мурата, Араи, Тасиам (メチルビニルケトンの反應に關する研究2 第.報. メチルビニルケ　トンとアニリンとの反應. 村田二郎, 新井秀男, 田島榮美), 工業學雑誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 9, 709—711 (япон.)

Анилин (**I**) обрабатывался различными кол-вами метилвинилкетона (**II**) при 18° с перемешиванием и охлаждением до 310 час. (15—20°), выход $CH_3COCH_2CH_2NHC_6H_5$ (**III**) определялся периодически. При соотношении **I** : **II**=1,1, максим. выход **III** 78%, через 2 недели; при соотношении **I** : **II**=3 выход **III** 88%. Дальнейшее увеличение соотношения не ведет к увеличению выхода **III**. В присутствии $NaOCH_3$ (0,001—0,008 моля на 1 моль **II**) скорость р-ции возрастает, выход значительно уменьшается. Свойства **III**: т. кип. 125—128°/3 *мм* (слегка разлагается), т. пл. 34,5—35,5° (из сп.), $n^{40}D$ 1,5468 d^{40} 1,0365. 32,7 *г* **III**, 175 *мл* спирта, 19 *мл* 12 н. HCl, 110 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 4 *г* $ZnCl_2$ нагревают 2 часа при 85° (перемешивание), отгоняют спирт, нейтрализуют NaOH (т-ра $\sim 25°$), перегоняют с паром, извлекают C_6H_6 21,2 *г* лепидина, т. кип. 107—127°/10 *мм*. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 35788.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 7517. Felix Saunders

74894. Восстановление азотистых соединений при помощи скелетного Ni и раствора щелочи. 1. Синтез аминов путем восстановления оксимов. Камэтани, Номура (ラネーニッケル合金とアルカリ水溶液による含窒素合物の還元. その1. オキシムの還元によるアミン類の合成. 龜谷哲治, 野村幸雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1954, **74**, № 4, 413—416 (япон.)

Смесь 8 *г* NaOH в 80 *мл* воды, 3 *г* $C_6H_5CH{=}NOH$ и 5,7 *г* скелетного Ni (**I**) перегоняют с паром, продукт р-ции высаливают, извлекают эфиром 1,6 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$, т. кип. 182—185°. Аналогично из 3 *г* вератральдоксима, 8,4 *г* NaOH, 84 *мл* воды и 5,7 *г* **I** получено 1,4 *г* 3,4-$(CH_3O)_2C_6$-$H_3CH_2NH_2$, т. кип. 120°/2,5—3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 257—258°. Из 9,1 *г* NaOH, 91 *мл* воды, 6,4 **I** и 3 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH{=}NOH$ получено 2,4 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2NH_2 \cdot HCl$, т. пл. 227°. К 3 *г* $C_6H_5C({=}NOH)CH_3$ в 20 *мл* спирта добавляют 4,3 *г* NaOH и 10 *мл* воды, за 30 мин. добавляют при нагревании 3,8 *г* **I**, нагревают 1,5 часа, верхний слой подкисляют, отгоняют спирт, остаток растворяют в воде, извлекают эфиром, маточный р-р нейтрализуют КОН, высаливают K_2CO_3, извлекают эфиром, получено 1,3 *г* $CH_3CHNH_2C_6H_5$, т. кип. 60°/5 *мм*. Из 3 *г* $C_6H_5CH_2C$-$({=}NOH)CH_3$, 12 *г* NaOH, 120 *мл* воды и 7 *г* **I** получено 1,35 *г* $C_6H_5CH_2CHNH_2CH_3$, т. кип. 63—65°/2 *мм*. Аналогично из 3 *г* $(C_6H_5CH_2)_2C{=}NOH$, 6,5 *г* NaOH, 64 *мл* воды и 4,6 *г* **I** выделено 1 *г* $(C_6H_5CH_2)_2CHNH_2$, т. кип. 165—167°/4 *мм*; из 3 *г* $(C_6H_5)_2C{=}NOH$, 8,4 *г* NaOH, 84 *мл* воды и 6,1 *г* **I** получено 1,4 *г* $(C_6H_5)_2CHNH_2$, т. кип. 130—135°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 273—277°, из 4,5 *г* циклогексаноноксима, 13,7 *г* **I**, 20 *г* NaOH и 80 *мл* воды получено 1,9 *г* $C_6H_{11}NH_2$, т. кип. 132—133°; хлоргидрат, т. пл. 204°. Аналогично из 5 *г* $C_6H_5NO_2$, 12 *г* NaOH, 36 *мл* воды и 10 *г* **I** получено 2 *г* анилина.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 5342. K. Kitsuta

74895. Алкиланилины III. Реакция ненасыщенных замещенных ариламинов с бромом. Вольф (Über Alkinamine III. Die Reaktion ungesättigt substituierten Arylaniline mit Brom. Wolf Viktor), Liebigs Ann. Chem., 1955, **592**, № 3, 222—244 (нем.)

Изучены продукты присоединения и замещения, образующиеся при действии 1—3 молей Br_2 на $ArNHCH_2CH{=}CH_2$ (**I**), $ArN(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$ (**II**), $ArNHCH_2C{\equiv}CH$ (**III**), $ArN(CH_3)CH_2C{\equiv}CH$ (**IV**) по сравнению с $ArNHC_3H_7$ (**V**) (далее везде **а** $Ar = C_6H_5$; **б** $Ar = 2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$; **в** $Ar = n\text{-}CH_3C_6H_4$). Строение образующихся продуктов установлено каталитическим гидрированием. ацилированием, гидролитическим расщеплением, дебромированием боковой цепи и другими р-циями. Нагревают 20 час. 24,2 *г* 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$ (**VI**), 24,2 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ (**VII**) и 21,2 *г* Na_2CO_3 в 120 *мл* спирта, из фильтрата после упаривания экстрагируют эфиром **Iб**, т. кип. 119,5—120,5°/9 *мм*, $n^{22}D$ 1,5360. Аналогично из **VI** и $HC{\equiv}CCH_2Br$ получен **IIIб**, выход 47,5%, т. кип. 128—129°/9 *мм*, т. пл. 24°; ацетильное производное (АП). т. кип. 155—158°/11 *мм*. К р-ру 8 *г* **Vа** в 10 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют постепенно р-р 9,5 *г* Br_2 в 20 *мл* CH_2Cl_2, через 24 часа (−6°) осаждают петр. эфиром бромгидрат (БГ) *n*-$BrC_6H_4NHC_3H_7$,

т. пл. 118—140° (из CH_2Cl_2-петр. эф.); свободное основание (СВО). т. кип. 148—149°/11 *мм*, $n^{22}D$ 1,5786. Из **Va** и 2 молей Br_2 в CH_2Cl_2 через 4 дня получен БГ пербромида $C_9H_{12}NBr_5$, т. разл. 113—116°, после последовательной обработки водой, SO_2 и NaOH экстрагирован эфиром *о,п*-$Br_2C_6H_3NHC_3H_7$, т. кип. 171—172°/10 *мм*, т. пл. 26—29°, $n^{20}D$ 1,6061. Из **Ia** и 1 моля Br_2 в CH_2Cl_2 получен БГ *п*-$BrC_6H_4NHCH_2CH=CH_2$, т. пл. 140—140,5° (разл.; из CH_2Cl_2-эф.); СВО (**VIII**), т. кип. 145,5—147°/10,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5960; АП, т. кип. 167—169°/10 *мм*. Из продуктов окисления **VIII** $KMnO_4$ выделены *п*-$BrC_6H_4NH_2$ (**IX**) и после бензоилирования бензоильное производное (БП) **VIII**, т. пл. 72,5—74°. Из **IX** и **VII** получен **VIII**, т. кип. 87,5—89,5°/0,03 *мм*, $n^{20}D$ 1,5971. При действии 2 молей Br_2 на **Ia** образуется БГ $C_9H_{11}NBr_4$, т. пл. 169° (разл.), после обработки р-ром $NaHCO_3$ выделен *п*-$BrC_6H_4NHCH_2CHBrCH_2Br$ (**X**), т. кип. 152—153°/0,1—0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,6383, и немного **VIII**. Из **X** после нагревания 20 час. с Zn-пылью в $C_5H_{11}OH$ получен **VIII**. При действии 3 молей Br_2 на **Ia** образуется пербромид $C_9H_{10}NBr_6$, т. пл. 94—123° (разл.), после обработки водой, SO_2, NaOH экстагировано эфиром *о*-Br-производное **X**, т. пл. 43—45° из сп.), $n^{20}D$ 1,6530, которое р-цией с Zn-пылью превращено в *о,п*-$Br_2C_6H_3NHCH_2CH=CH_2$, т. кип. 159—162°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,6221, БП, т. кип. 185—225°/12 *мм* (разл.). Из **Iв** и 1 моля Br_2 в CH_2Cl_2 при 0° получена соль и из нее 2-Br-4-$CH_3C_6H_3NHCH_2CH=CH_2$, т. кип. 86—89° 0,02 *мм*, $n^{21}D$ 1,5753. При действии 1 моля Br_2 на **Iб** образуется $C_{11}H_{15}NBr_4$, т. пл. 152—153° (разл.; из CH_2Cl_2-петр. эф.), после обычного разложения получен 2,4-$(CH_3)_2$-6-Br-$C_6H_2NHCH_2CHBrCH_2Br$, т. кип. 139—140°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5970. Из **IIa** и 1 моля Br_2 после обычной обработки получено N-метилпроизводное **VIII** (**XI**), выход 79%, т. кип. 78,5—79,5°/0,008—0,001 *мм*, $n^{20}D$ 1,5924; при р-ции с 2 молями Br_2 получен пербромид $C_{10}H_{13}NBr_5$, т. пл. 113—117° (разл.), после разложения выделено N-метилпроизводное **X**, т. кип. 176—179°/0,015 *мм*, n^{20} 1,6337, при действии Zn-пыли превращается в **XI**. Из **Iб** и 3 молей Br_2 получен пербромид $C_{10}H_{13}NBr_6$, т. пл. 96—106° (разл.), из которого выделено СВО $C_{10}H_{11}NBr_4$. При действии 1 моля Br_2 на **IIIa** образуется БГ *п*-$BrC_6H_4NHCH_2C\equiv CH$, т. пл. 143—145° (из бзл.), СВО (**XII**), т. кип. 152,5—153,5°, т. пл. 33—35°; АП, т. пл. 56—57,5° (из бзн.). При р-ции **XII** с CH_3J образуется иодметилат, т. пл. 184° (разл.; из CH_3OH-бзл.), при гофманском распаде превращается в *п*-бромдиметиланилин. Р-цией $HC\equiv CCH_2Br$ и *п*-$BrC_6H_4NH_2$ получен **XII**. Из **IIIa** и 2—3 молей Br_2 в CH_2Cl_2 получен пербромид $C_9H_8NBr_6$, т. пл. 126—127° (при р-ции со спиртом превращается в 2,4-$Br_2C_6H_3NHCH_2CBr=CHBr$ (**XIII**), т. пл. 72—73° (из сп.); АП, т. пл. 72—73°; с Zn-пылью образуется *о*-Br-производное **XII**, т. пл. 44—45,5° (из петр. эф)) и немного **XII**. При р-ции **IIIa** с 3 моля Br_2 из фильтрата после отделения пербромида осаждают бензином БГ 4-$BrC_6H_4NHCH_2CBr=CHBr$, т. пл. 148,5—149,5° (разл.; из $CHCl_3$-бзн.); СВО (**XIV**) т. пл. 65,5—66,5°. АП, т. пл. 121,5—122,5° (из бзн.). Из **XIV** и Zn-пыли получено после ацетилирования АП **XII**. Из **IIIв** и 1 моля Br_2 в CH_2Cl_2 получен БГ 2-Br-4-$CH_3C_6H_3NHCH_2C\equiv CH$ (**XV**), т. пл. 154,5° (разл.); СВО, т. пл. 31,5—33° (из водн. сп.). При р-ции **IIIв** с 2 молями Br_2 образуется неочищ. $C_{10}H_{11}NBr_4\cdot\sim 1/4$ Br, т. пл. 129—131° (разл.), из которого выделен 2-Br-4-$CH_3C_6H_3NHCH_2CBr=CHBr$, т. пл. 47—48° (из разб. сп.). Из **IIIб** и 1 моля Br_2 образуется БГ 2,4-CH_3-6-$BrC_6H_2NH\ CH_2C\equiv CH$, т. пл. 129,5—132,5° (из хлф.-бзн.); СВО, т. пл. 33,5° (из разб. сп.); при р-ции **IIIб** с 2 молями Br_2 получен пербромид $C_{11}H_{13}NBr_4$, т. пл. 94—98° (разл.), и из него 2,4-$(CH_3)_2$-6-$BrC_6H_2NHCH_2CBr=CHBr$, т. пл. 70,5—71,5° (из водн. сп.). Аналогично из **IVa** и 1 моля Br_2 после упаривания и действия $NaHCO_3$ получен N-CH_3-производное **XII**, выход 59,3%, т. кип. 144,5—145,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5989; при р-ции с 2 молями Br_2 получен пербромид $C_{10}H_{11}NBr_5$, т. пл. 123—124° (разл.) и из него N-CH_3-производное **XVI**, т. пл. 47—49,5° (из водн. сп. и петр. эф.), реагирует с Zn-пылью с образованием N-CH_3-производного **XII**. Каталитич. гидрированием в спирте с Pd/C с последующей обработкой $(CH_3CO)_2O$ получены из 4-$BrC_6H_4NHC_3H_7$ и 2,4-$Br_2C_6H_3NHC_3H_7$— $C_6H_5N(C_3H_7)COCH_3$, т. пл. 47—49,5°, из 4-бромпроизводных **Ia** и **IIIa**, а также **XIV** — 4-$BrC_6H_4NHCOCH_3$ (**XVI**), т. пл. 165,5—167,5°, из 2,4-$Br_2C_6H_3NHCH_2C\equiv CH$ (**XVII**) — в-во с т. пл. 142—143,5°, из **XIII** (со скелетным Ni) → $C_6H_5NHCOCH_3$ и после обработки HCl (газом) в эфире — в-во состава $C_9H_{14}NCl$, т. пл. 138—139° (из сп.-эф.). Нагреванием с KOH в *изо*-C_3H_7OH получено: из **XVII** — 2,4-диброманилин (получен также из **XIII** и пиперидина), из **XII** — 4$BrC_6H_4NH_2$, из **XIV** — **XVI**, из **XV** и аддукта с Br_2 — 2-Br-4-$CH_3C_6H_3NHCOCH_3$, т. пл. 118—119,5° (из бзн.), из *о*-Br-производного **IIIб** и аддукта с Br_2 —2,4-$(CH_3)_2$-6-$BrC_6H_2NHCOCH_3$, т. пл. 197—198°, из 4-$BrC_6H_4N\cdot(CH_3)CH_2C\equiv CH$ и аддукта с Br_2 — 4-$BrC_6H_4N\cdot(CH_3)COCH_3$, т. пл. 98—99°. Я. К.

74896. Анилиды кислот. II. Получение анилидов насыщенных жирных кислот из жирных кислот и их эфиров. **Йонге, Вен, Хертог** (Acid anilides. II. The preparation of saturated fatty acid anilides from fatty acids and their esters. Jonge A. P. de, Ven B. van der, Hertog W., den), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 1, 5—21 (англ.)

Описаны методы (А и Б) колич. получения C_6H_5NHCOR (**I**). А. К 0,190—0,210 *г* насыщ. к-ты прибавляют 0,4 *г* $SOCl_2$, через 1—1,5 часа добавляют 2—3 *мл* C_6H_6 и, при охлаждении льдом, р-р 1,2 *г* $C_6H_5NH_2$ (**II**) в 10—15 *мл* C_6H_6, нагревают 1 час при 70—80°, разбавляют 50 *мл* эфира, р-р последовательно промывают 3 н. HCl, 0,1 н. NaOH и водой. Б. К 10 *мл* р-ра 3,85 *г* **II** в 50 *мл* эфира прибавляют при охлаждении льдом 10 *мл* эфир. р-ра C_2H_5MgBr (из 4,5 *г* C_2H_5Br, 0,975 *г* Mg и 50 *мл* эфира) и р-р 0,190—0,210 *г* $RCOOC_2H_5$ в 5 *мл* эфира, смесь кипятят 1 час, разлагают разб. HCl и льдом. Получены следующие **I** (перечисляются R, выходы в % по методам А и Б, т. пл. (испр.) в °С): H, —, —, 46,6—47,5 (из эф.-петр. эф.); CH_3, —, 50, 114,9—115,3 (из воды); C_2H_5, 61, 78, 106,8—107,2 (из эф.); C_3H_7, 90, 87, 96,1—96,4 (из воды); C_4H_9, 96, 99, 61—61,4 (из сп.); *изо*-C_4H_9, —, —, 112,3—112,8 (из эф.-петр. эф.); C_5H_{11}, 96—100, 96,6—97,3 (из сп.:); C_6H_{13}, 99, 101, 63,7—64 (из сп.); C_7H_{15}, 99, 102, 52,4—52,7 (из сп.); C_8H_{17}, 100, 102, 58,2—58,5 (из сп.); C_9H_{19}, 100, 101, 69,5—69,9 (из сп.); $C_{10}H_{21}$, 98, 101, 70,3—71 (из эф.-петр. эф.); $C_{11}H_{23}$, 100, 101, —; $C_{13}H_{27}$, 99, 101, —; $C_{15}H_{31}$, 101, 101,—; $C_{17}H_{35}$, 99, 100, —. Растворимость **I** (R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7) в воде определена путем спектрофотометрич. измерения конц-ии насыщ. р-ров (K); перечисляются R и K в *г/л* при 20 и 25° С: H, 25,4, 28,5; CH_3, 6,2, 6,5; C_2H_5, 2,2, 2,4; C_3H_7, 0,84, 0,90. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 26041. П. А.

74897. Конденсация триозоредуктона с ароматическими аминами. **Фенек, Томмазини** (Condensazione del trioso-riduttone con ammine aromatiche. Fenech G., Tommasini A.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 3, 197—208 (итал.; рез. англ.)

В отличие о *п*-замещ. ароматич. аминов *о*-анизидин (**I**), *о*-фенетедин, *о*-толуидин, *о*-хлоранилин, *о*-нитроанилин и *о*-аминобензойная к-та реагируют с α,β-диоксиакриловым альдегидом («триозоредуктоном») (**II**), образуя в качестве главного продукта р-ции *о*-$RC_6H_4N=CH\cdot C(OH)=CHNHC_6H_4R$-*о* (**III**) и лишь побочно *о*-$RC_6H_4NHCH=C-OH-CHO$ или *о*-$RC_6H_4N=CHC(OH)=CHOH$ (**IV**); выход **IV** зависит от соотношений ароматич. амина и **II** и условий р-ции (нагре-

вание благоприятствует образованию **IV**). Приведены кривые УФ-спектров **III** и **IV**. **IV** обладают восстановительными свойствами и окрашены в красный цвет, **III** бесцветны. Смешивают р-ры 25 *г* глюкозы и 13,5 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 400 *мл* и 8,5 *г* NaOH в 25 *мл* воды при ~92°, через несколько мин. при охлаждении водой добавляют 4 *мл* лед. CH_3COOH, получают Pb-соль **II**. К суспензии 3,84 *г* Pb-соли **II** в 40 *мл* ацетона добавляют понемногу 0,62 *мл* конц. H_2SO_4, фильтруют, промывают осадок 5 *мл* ацетона, к фильтрату добавляют 2,46 *г* **I** в 30 *мл* ацетона, получают 1,05 *г* **III** ($R = CH_3O$), т. пл. 143—144° (из лед. CH_3COOH), маточный р-р охлаждают льдом несколько часов, получают 0,3 *г* **IV** ($R = CH_3O$), т. пл. 211—212° (разл., из лед. CH_3COOH). Аналогично получены другие **III** (указаны R, выход в *г* (из амина в *г*), т. пл. в °C): C_2H_5O, 2,15 (2,74), 151—152 (из CH_3COOH-ацетона; 1:10); CH_3, (амин: **II** = 2:1), 3,40 (2,14), 210—211 (из сп.); Cl (амин: **II** = 2:1), выход 15%; 174—175 (из сп.): NO_2 (амин: **II** = 2:1) —, 199—200 (из сп.); COOH, выход 80—85%; 187—188 (из лед. CH_3COOH). Аналогично получены **IV** (указаны R, выход в *г* (из амина в *г*), т. пл. в °C): C_2H_5O, 0,25 (2,74), 200—202 (разл., из CH_3COOH); CH_3 (амин: **II** = 1:1 или 2:1 при нагревании), 1,08 (2,14), 212—213 (из сп.); Cl, выход 25%; 204—205 (разл., из лед. CH_3COOH); NO_2 (при нагревании); выход 20%; 214—215 (из лед. CH_3COOH); COOH (амин: **II** = 1:1, при нагревании); выход 25%, 227—228 (из лед. CH_3COOH). Л. Я.

74898. О получении и свойствах производных 4-аминопирокатехина. Р а й е, П р о с т, И р б е н (Sur la préparation et les propriétés des amino-4-pyrocatéchols. R a y e t P., P r o s t M., U r b a i n M.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 87—98 (франц.)

С целью изыскания в-в, обладающих активностью витамина P, синтезированы в-ва типа 3,4-$(HO)_2$-6-RC_6H_2-NHR′ (**I**). Конденсацией 0,078 моля хлорангидрида дигидрогиднохолевой к-ты с 0,086 моля вератрола (**II**) в петр. эфире в присутствии 0,09 моля $AlCl_3$ получают 4-(дигидрогиднохолоил)-**II** (**III**), выход 17 *г*, т. пл. 54—56° (из CH_3OH). Так же синтезируют 4-пальмитоилвератрол (**IV**), т. пл. 72—72,5°. 4-ацетовератрол восстанавливают амальгамой Zn + HCl (к-той); выход 4-этил-**II** 70%, т. кип. 116—123°/17 *мм*. Так же из **IV** получают 4-гексадецил-**II** (**V**), т. пл. 46,5° (из CH_3OH) и из **I** — 4-(дигидрогиднохолил)-**II** (**VI**), т. пл. 37—38°. К р-ру 0,1 моля 4-метил-**II** в 75 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 0° 10 *мл* конц. HNO_3 + + 10 *мл* CH_3COOH и через несколько минут выливают на лед; выделяют 4-нитро-5-метил-**II**, т. пл. 118—119° (из водн. сп.); аналогично получен 4-нитро-5-этил-**II**, т. пл. 52,5—53,5°. Действием HNO_3 на 4,6 *г* **V** в CH_3COOH с последующим нагреванием при 60° получают 4 *г* 4-нитро-5-гексадецил-**II**, т. пл. 62,5—63,5° (из CH_3OH). Нитрование **VI** в тех же условиях приводит к 4-нитро-5-дегидрогиднохолил-**II**, т. пл. 37—41° (из CH_3OH), а нитрование дигидросафрола — к 6-нитродигидросафролу (**VII**), т. пл. 36°. Восстановлением нитропроизводных H_2 в спирте над скелетным Ni с прибавлением CH_3CHO (или CH_2O) и CH_3COONa получены 3,4-$(CH_3O)_2$-6-RC_6H_2NHR' (**VIII**) (перечисляются R, R′, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C и т. пл. в °C хлоргидрата, т. пл. в °C пикрата): CH_3, H, —, 109—109,5 (из петр. эф.), 176 (из сп.); CH_3, CH_3, 137—139/15, —, —, 170 (из сп.); CH_3, C_2H_5, 149—150/16, 86—88 (из петр. эф.), 191 (из этилацетата), —; C_2H_5, H, 165—166/16, 66,5 (из петр. эф.), 118, и 190 (из ацетона), —; C_2H_5, CH_3, 139/14, —, —, 194 (из сп.); C_2H_5, C_2H_5, 152—154/14, —, —, 178 (из сп.); CH_3, C_3H_7, 164—165/13, —, —, 137—138 (из этилацетата-петр. эф.); C_2H_5, C_3H_7, 165—167/13, —, —, 116 (из воды); $C_{16}H_{33}$, H, 250—260/0,03 (т-ра бани), 50—52, 122—123 (из этилацетата), —; $C_{16}H_{33}$, CH_3, 220—230/0,01 (т-ра бани), 27—28, 58 (из этилацетата), —; $C_{16}H_{33}$, C_2H_5, 240—250/0,015 (т-ра бани), 36—37, 73—75 (из этилацетата), —; $C_{16}H_{33}$, C_3H_7, 260—270/0,02 (т-ра бани), ~15, 108—110 (из этилацетата), —; $C_{17}H_{33}$, H, 195—200/0,03 (т-ра бани, —, 125 (из этилацетата), —. Аналогично, из **VII** получают 6-алкиламинодигидросафрол (**IX**) (перечисляются заместитель у N, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C и т. пл. в °C пикрата): H, 162—162,5/13, —, 152 и 154 (из воды); CH_3, 138—141/14, —, 196 (из сп.); C_2H_5, 157,5—158,5/15, 73 (из петр. эф.), 171 (из сп.); C_3H_7, 177—178/12, 46,5—47 (из водн. сп.), —, хлоргидрат, т. пл. 154—154,5° (из этилацетата). К эфир. р-ру 0,066 моля CH_3MgJ добавляют 25 *мл* ксилола, отгоняют эфир, прибавляют р-р 0,01 моля **VIII** или **IX** в 25 *мл* ксилола, кипятят 1 час и при 0—25° прибавляют р-р 15 *мл* конц. HCl и 2 *г* $NaHSO_3$ в 50 *мл* воды; водн. р-р нейтрализуют до pH 6,5—7 и извлекают эфиром **I**, быстро изменяющиеся на воздухе. При дезалкилировании **VIII** (R′=H) образуется смесь **I** (R′=H) и (CH_3O)-(HO)-6R-C_6H_2NHR' (**X**) (R′=H), положение CH_3O и HO-групп в которых не было установлено. Дезалкилирование **IX** (R=H) ведет к смеси **I** (R=C_3H_7, R′=H), **X** (R′=H) и аминопропилэтоксифенола (**XI**). **X** и **XI** устойчивы при обычных условиях. **I** отделяют от **X** превращением в сульфат: 0,001 моля **I** растворяют в 10 *мл* C_6H_6 и прибавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра H_2SO_4 в эфире, выпадает осадок сульфата **I**; добавлением к фильтрату H_2SO_4 выделяют сульфат **X**. Синтезированы следующие **I** (перечисляются R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм* (т-ра бани), т. пл. в °C сульфата (СФ) или хлоргидрата (ХГ): CH_3, H, 5, —, —, т. пл. 137—138° (из петр. эф.); CH_3, CH_3, 60, 95—110/0,04, —, —; CH_3, C_2H_5, 45, 95—105/0,07, 96—99 (СФ); CH_3, C_3H_7, 35, 120—140/0,05, 102—104 (СФ); C_2H_5, H, 20, 130—150/0,08, 132—133 (СФ, из ацетона); C_2H_5, CH_3, 65, 110—130/0,07, 162 (СФ, из ацетона); C_2H_5, C_2H_5, 30, 125—135/0,07, 141—142 (СФ); C_2H_5, C_3H_7, 130—140/0,06, 135—137 (СФ); C_3H_7, H, 20, 125—135/0,06, 152—153 (СФ; из этилацетата); C_3H_7, CH_3, 30, 130—140/0,06, 210 (ХГ; разл.; из этилацетата-CH_3OH); C_3H_7, C_2H_5, 10, 140—160/ /0,08, —; C_3H_7, C_3H_7, 10, 160—180/0,08, —; $C_{16}H_{33}$, H, 60 (неочищ.), 240—250/0,07, 90 (ХГ; из этилацетата); $C_{16}H_{33}$, C_2H_5, 85 (неочищ.) 220—240/0,06, —; $C_{16}H_{33}$, C_3H_7, 80 (неочищ.), 235—250/0,06, 151—152 (СФ); $C_{17}H_{33}$, H, 70 (неочищ.), 230—240/0,03, 82—85 (ХГ; из петр. эф.). Одновременно получены следующие **X** (перечисляются R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм* (т-ра бани), т. пл. в °C): CH_3, H, 35, —, возгонка при 100°/0,0001 *мм*, 256 (из этилацетата); C_2H_5, H, 20, —, 138 (из этилацетата), сульфат, т. пл. 158—163°; $C_{16}H_{33}$, CH_3, 80 (неочищ.), 225—235/0,07, —, хлоргидрат, т. пл. 130° (из этилацетата); *н*-C_3H_7, H, 35, —, —. П. А.

74899. Реакция замещенных бензолов с хлоралем. II. Реакция N-ацетил-*n*-толуидина с хлоралем. (1). Я с у э (ベンゼン置換體とクロラールの 反應について. 第 2 報. N-Acetyl p-toluidine とクロラールの反應. その 1 .安江政一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 6, 615—618 (япон.)

При р-ции $CH_3CONHC_6H_4CH_3$-*n* с $Cl_3CCH(OH)_2$ в присутствии конц. H_2SO_4 (20 час., 70°) в качестве главного продукта образуется 5-(CH_3CONH)-2-$CH_3C_6H_3CH(OH)$-COOH (**I**), т. пл. 229° (разл., из воды); ацетат, т. пл. 115—125° и затем 192° (из ацетона); этиловый эфир, т. пл. 153—154° (из ацетона). Для доказательства строения **I** гидролизована в амин, который после диазотирования, восстановления, H_3PO_2 и окисления $KMnO_4$ дал *o*-$CH_3C_6H_4$-COOH. Окисление **I** посредством $KMnO_4$ на холоду приводит к 5-CH_3CONH-2-$CH_3C_6H_3COCOOH$, т. пл. 198° (разл., из 50%-ного сп.), а при 60° — к 5-CH_3CONH-2-$CH_3C_6H_3$-COOH (**II**), т. пл. 230° (из 50%-ного сп.). Строение **II** доказано синтезом из *o*-$CH_3C_6H_4COOH$, через *o*-$CH_3C_6H_4CN$, 5-нитро-, 5-амино-и 5-ацетамидо-2-метилбензонитрил (т. пл. 166°), который с H_2O_2 превращен в 5-ацетамидо-2-метилбензамид (т. пл. 247°); последний переводят (H_2SO_4, $NaNO_2$) в **II**. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 64893. Е. Ф.

74900. Соединения с возможной противотуберкулезной активностью. Часть V. Получение бензилиденовых и бензильных производных 4'-ацил-4-аминодифенила. Мисра, Кхаре (Possible antituberculous compounds. Part V. Preparation of benzylidene and benzyl derivatives of 4'-acyl-4-aminodiphenyls. Misra Vinay S., Khare Maheswari P.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 2, 153—154 (англ.)

С целью изыскания противотуберкулезных в-в, обладающих различной основностью и растворимых в липоидах, синтезированы 4-$RCOC_6H_4C_6H_4N = CHC_6H_4R'$ (**I**) и 4-$RCOC_6H_4C_6H_4NHCH_2C_6H_4R'$ (**II**). **I** получены с выходом 86—98% кипячением 30 мин. эквимолярных кол-в 4'-ацил-4-аминодифенила с соответствующими альдегидами в спирте. Гидрируют 0,5 *г* **I** в 30 *мл* лед. CH_3COOH с 30 *мг* Pt (из PtO_2) 6 час. при 4 *ат*, нейтр-цией конц. NH_3 осаждают **II**, выход 80—92%. Получены следующие **I** и **II** [приведены R,R' и последовательно т. пл. в °C **I** (из ацетона или диоксана) и **II** (из сп. или диоксана)]: CH_3, H, 193—195, 148—150; CH_3, *o*-HO, 197—199, 180; CH_3, *n*-CH_3O, 218—221, 179—180; C_2H_5, H, 177—179, 163—165; C_2H_5, *o*-HO, 187—189, 179-182, C_2H_5, *n*-CH_3O, 192—194, 182—184; C_3H_7, *o*-HO, 202, 160—161; C_3H_7, *n*-CH_3O, 230—232, 163—165; C_3H_7, *n*-$N(CH_3)_2$, 182—184, 187—189. Часть IV см. РЖХим, 1956, 6813. Е. Ф.

74901. Аналоги мецкалина. II. Тетра- и пентаметокси-β-фенилэтиламины. Бенингтон, Морин, Кларк (Mescaline analogs. II. Tetra- and penta-methoxy-β-phenethylamines. Benington F., Morin R. D., Clark Leland C., Jr), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 1, 102—108 (англ.)

В продолжение работы по синтезу 2, 4, 6-триалкокси — аналогов мецкалина (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 18707), описано получение 2, 3, 4, 6-тетраметокси-(**Ia**), 2, 3, 4, 5-тетраметокси- (**Iб**), 2, 3, 5, 6-татраметокси- (**Iв**) и пентаметокси-β-фенилэтиламина (**II**). Исходными в-вами служили 1, 2, 3, 5-тетраметоксибензол (**III**), 1, 2, 3, 4-тетраметоксибензол (**IIIб**), 1, 2, 4, 5-тетраметоксибензол (**IIIв**) и пентаметоксибензол (**IV**). **IIIa** и **IV** готовили по методике, описанной ранее (Baker, J. Chem. Soc., 1941, 665). **IIIб** получали из галлоацетофенона (Baker, J. Chem. Soc., 1934, 1683). **IIIв** был приготовлен из *n*-бензохинона. **IIIa** по р-ции Гаттермана (Herzig, Monatsh., 1903, **24**, 866; Mauthner, J. prakt. Chem., 1937, **147**, 287) превращали в 2, 3, 4, 6-тетраметоксибензальдегид (**V**), который при конденсации с CH_3NO_2 (Raiford, Fox., J. Organ. Chem., 1944, **9**, 170) дал 2,3,4,6-тетраметокси-β-нитростирол (**VI**). При восстановлении **VI** $LiAlH_4$ (Ramirez, Burger, J. Amer. Chem. Soc. 1950, **72**, 2782) получили **Ia**. **IIIб** превращали в 2, 3, 4, 5-тетраметоксибензальдегид (**VII**) действием N-фенил-N-метилформамида (**VIII**) в присутствии $POCl_3$ (Weston, Michael, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1423). **VII**, аналогично **V**, переводили в 2, 3, 4, 5-тетраметокси-β-нитростирол (**IX**), который аналогично **VI**, превращали в **Iб**. Для получения **II** использованы следующие р-ции: образующийся при хлорметилировании **IV** (Smith, Opie, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 939) пентаметоксибензилхлорид (**X**) действием HCN переводили в пентаметоксифенилацетонитрил (**XI**), который при восстановлении $LiAlH_4$ давал **II**. При обработке **IIIв** CH_3OCH_2Cl (**XII**) в CH_3COOH получен 2, 3, 5, 6-тетраметоксибензилхлорид (**XIII**), который превращается в 2, 3, 5, 6-тетраметоксифенилацетонитрил (**XIV**), восстанавливающийся $LiAlH_4$ в **I в**. **IIIa** (выход 50%, т. кип. 109—110°/0,9 *мм*) р-цией с HCN + $ZnCl_2$ превращают в **V**, выход 61%, т. пл. 88,5—89°. Смесь 9 *г* **V**, 4 *мл* CH_3NO_2, 15 *мл* лед. CH_3COOH и 2,8 *г* CH_3COONH_4 кипятят 0,5 часа и выделяют **VI**, выход 93%, т. пл. 155—155,5° (из CH_3OH). При восстановлении 14,3 *г* **VI** 10 *г* $LiAlH_4$ в 60 *мл* эфира получают **Ia** в виде пикрата, выход 87%, т. пл. 189—190° (из сп.). 20,9 *г* пикрата **Ia** кипятят с 250 *мл* 6 н. HCl до полного растворения и получают хлоргидрат **Ia**, выход 86%, т. пл. 168—169° (из CH_3OH + этилацетат). К 84 *г* галлоацетофенона в 500 *мл* ацетона добавляют 250 *г* безводн. K_2CO_3 и 62,5 *мл* CH_3J, кипятят 6 час., фильтрат концентрируют в вакууме, из остатка осаждают водой 3,4-диметокси-2-оксиацетофенон, выход 47%, т. пл. 78—79°. При окислении последнего получают 1,2-диокси-3,4-диметоксибензол, выход 64%, т. кип. 122—124°/0,7 *мм*, обработка которого $(CH_3)_2SO_4$ в р-ре NaOH дает **IIIб**, выход 96%, т. пл. 89,5—90°. К смеси 1 *г* **VIII** и 1,6 *г* $POCl_3$ добавляют 1,3 *г* **IIIб**. Через 18 час. при ~ 20° масло гидролизуют водой, экстрагируют эфиром и получают **VII**, выход 94%, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 194—195° (из этилацетата). Смесь 1,2 *г* **VII**, 0,32 *мл* CH_3NO_2, 0,23 *г* CH_3COONH_4 и 2,1 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 15 мин., по охлаждении добавляют воду и CH_3OH, получают **IX**, выход 63%, т. пл. 63—64° (из CH_3OH). К 1,4 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира приливают 2 *г* **IX** в 50 *мл* эфира, гидролизуют 10%-ной H_2SO_4, к водн. слою добавляют Li_2CO_3 (до pH 6) и фильтруют. Образующийся при обработке р-ра пикриновой к-той маслянистый пикрат нагревают с 15 *мл* 6 н. HCl и после обычной обработки, из эфирного р-ра получают хлоргидрат **Iб**, выход 34%, т. пл. 155—156° (из CH_3OH эф.). В смесь 20 *г* **IV** (из **IIIa**, выход 46%) 62 *мл* 35%-ного CH_2O и 75 *мл* конц. HCl пропускают быстрый ток HCl (т-ра 55—58°), затем продолжают пропускать HCl при 51—53°, выливают в 150 *мл* ледяной воды и получают **X**, выход 97%, т. пл. 46—48°, т. кип. 145—147°/2,2 *мм*. К 8 *г* KCN в 15 *мл* воды приливают за 15 мин. 23,5 *г* **X** в 35 *мл* спирта, кипятят 4 часа, упаривают фильтрат в вакууме и получают **XI**, выход 86%, т. кип. 112—114°/0,2 *мм*. К 1 *г* $LiAlH_4$ в 45 *мл* эфира приливают 2,7 *г* **XI** в 25 *мл* эфира, кипятят еще 1 час. охлаждают и обрабатывают 2 н. H_2SO_4 до разделения смеси на два слоя. Обрабатывают далее, как при синтезе **Iб** из **IX** и получают пикрат **II**, выход 82%, и, при его разложении, хлоргидрат **II**, выход 40%, т. пл. 197—198° (из CH_3OH+этилацетат). К 24 *г* $ZnCl_2$ в 120 *мл* абс. CH_3OH добавляют 21,6 *г* *n*-бензохинона, кипятят 30 мин., охлаждают до 0° и выделяют 2,5-диметокси-1,4-бензохинон (**XV**), выход 64%. К смеси 10,8 *г* **XV** и 20 *г* $Na_2S_2O_4$ приливают 100 *мл* кипящий воды и при охлаждении до 5° получают 2,5-диметоксигидрохинон (**XVI**), выход 78%, т. пл. 169—171°. К смеси 10 *г* **XVI**, 24 *мл* спирта, 35 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 1 *г* гидросульфита натрия добавляют за 0,5 часа при 15—20° р-р 14,4 *г* NaOH в 32 *мл* воды, нагревают 20 мин. при 70—80°, разбавляют 100 *мл* воды, охлаждают до 5° и получают **IIIв**, выход 86%, т. пл. 102—103°. Смесь 14,7 *г* **IIIв**, 40 *мл* лед. CH_3COOH и 5,6 *мл* **XII** кипятят 3 часа, выливают в 600 *мл* воды и получают **XIII**, выход 26%, т. пл. 91—92° (из CH_3OH, после возгонки при 0,05 *мм*). Смесь 5,4 *г* **XIII**, 10 *мл* спирта, 2 *г* KCN и 6 *мл* воды кипятят 5,5 часа, по охлаждении разбавляют 10 *мл* воды и выделяют **XIV**, выход 83%, т. пл. 93—94° (из CH_3OH). 4,8 *г* **XIV** в 200 *мл* эфира приливают к 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 75 *мл* эфира, перемешивают 30 мин., гидролизуют водой и 10%-ным р-ром NaOH и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р после высушивания обрабатывают HCl (газом), декантируют, остаток растворяют в теплом CH_3OH (уголь), приливают этилацетат и эфир, получают хлоргидрат **Iв**, выход 24%, т. пл. 136—137°. К смеси 2,7 *г* **IIIб** и 1,4 *г* 35%-ного CH_2O добавляют 8 *мл* конц. HCl, встряхивают 18 час. при ~ 20°, экстрагируют эфиром. Выделенный продукт кипятят с р-ром 1 *г* тиомочевины в 5 *мл* спирта, добавляют насыщ. спирт. р-р 0,4 *г* пикриновой к-ты и получают пикрат 2, 3, 4, 5-тетраметокси-*o*-ксилилен-S-изомочевины, т. пл. 220—221° (разл.; из CH_3OH). Р-р 2 *г* **IIIб** и 0,8 *мл* в 5 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 16 час., выливают в 75 *мл* воды, экстрагируют эфиром и выделяют 0,6 *г* в-ва, т. пл. 163—164° (из CH_3OH), по-видимому *бис*-(2, 3, 4, 5-тетраметоксифенил)-метан или октаметокси-9,10-дигидроантрацен. М. Б.

74902. Получение α, α-диалкилацетоацетанилидов и их взаимодействие с серной кислотой. Серлс, Келли (The preparation of α, α-dialkylacetoacetanilides and their reaction with sulfuric acid. Searles A. Langley, Kelly Richard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2242—2246 (англ.)

Действием избытка C_2H_5ONa и алкилгалогенида на $C_6H_5NHCOCHRCOCH_3$ (**I**) получены $C_6H_5NHCOCRR'CO$-CH_3 (**II**) с выходами 54—93%. Строение **II** подтверждено получением одного и того же **II** (R=CH_3, R'=C_2H_5) метилированием **I** (R=C_2H_5) или этилированием **I** (R=CH_3). При нагревании **II** за исключением **II** (R=R'=CH_3) 60—100%-ной H_2SO_4 отщепляется одна из алкильных групп и с замыканием цикла образуются 3-алкил-4-метилкарбостирилы (**III**). Если R и R' обладают нормальным первичным строением, отщепляется больший из них; в особенности легко отщепляются $(CH_3)_2$ CH- и $C_6H_5CH_2$-группы. При нагревании **II** (R-CH_3, R'-$C_6H_5CH_2$) с 30%-ной H_2SO_4 бóльшая часть **II** не изменяется, помимо **III** (R'CH_3) (здесь и далее R в **III** радикал в положении 3), выход 8,7%, выделен 3-метил-4-фенилбутанон, выход 19%. Обсуждается вероятный механизм образования **III**. При р-ции **II** (R=R'=CH_3) с H_2SO_4 отщепляется вода и образуется в-во (**IV**), идентичное одному из продуктов, полученных при действии оснований на *о*-$CH_3COC_6H_4NHCOCH(CH_3)_2$ (Camps R., Arch. Pharmazie, 1901, **239**, 591). По данным УФ-спектров **IV** и продукта его гидрирования (приведены кривые по сравнению с **II** (R=R'=CH_3), **III** (R=CH_3) и по аналогии с образованием **III** (R=CH_3) при действии оснований на *о*-$CH_3COC_6H_4NHCOC_2H_5$ (Camps R., Arch. Pharmazie, 1899, **237**, 659) в-ву **IV**, как и в-ву Кампса (см. ссылку выше), приписывается строение 3,3-диметил-4-метилен-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолона-2. К р-ру C_2H_5ONa (из 4,6 *г* Na и 250 *мл* спирта) прибавляют 19,1 *г* **I** (R=CH_3) и затем 28,4 *г* CH_3J, нагревают 4,5 часа, трижды через 2 часа вводят по 7,1 *г* CH_3J, через ~ 12 час. (~20°) упаривают до 75 *мл*, к фильтрату прибавляют 800 *мл* воды, отделяют осадок **II** (R=R'=CH_3), выход 85,4%, т. пл. 87,5—88° (из водн. сп.). При прибавлении воды к продукту взаимодействия **I** (R=CH_3) и C_3H_7Br выделилось масло; после растворения его в эфире, промывания водой, испарения р-рителя получен **II** (R=CH_3, R'=C_3H_7), выход 54,1%, т. пл. 55,5—57,5° (из $HOCH_2CH_2OH$ и затем петр. эф.). При синтезе **II** (R=C_4H_9, R'=*изо*-C_3H_7) (из **I** (R=C_4H_9) получено масло с т. кип. 200—204°/2 *мм*, выход 84,3%, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) 219—222°. Аналогично получены следующие **II** (перечисляются R из **I**, введенный R', выход в %, т. пл. в °С, обычно из спирта): CH_3, C_2H_5, 85, 66—67,5; CH_3, C_4H_9, 63, 70,5—72; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 93, 121—123 (из CH_3OH); C_2H_5, CH_3, 83, 66—67,5; C_2H_5, C_2H_5, 81, 85—87; C_2H_5, C_3H_7, 79, 73,5—75: C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 81, —, т. кип. 177—179°/2 *мм*, ДНФГ, т. пл. 218—219°; C_2H_5, C_4H_9, 75, 69,5—71,5; C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 93, 101—102 (из CH_3OH); C_3H_7, C_3H_7, 80, 71 (из петр. эф.); C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 82, —, т. кип. 197—201°/2 *мм*, ДНФГ, т. пл. 210—211°; $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$. 73, 117 (из CH_3OH). Р-р **II** (R=CH_3, R'=C_4H_9) в 125 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 20 мин. при 85°, выливают в 1,25 *л* воды со льдом, отделяют **III** (R=CH_3), выход 98%, т. пл. 269—270°. Продукт р-ции из **II** (R=C_2H_5, R'=C_4H_9) суспендируют в 200 *мл* насыщ. р-ра K_2CO_3, прибавляют 50 *мл* эфира; выделен **III** (R=C_2H_5), выход 97%, т. пл. 228—229° (из бзл.-CH_3OH). Аналогично получены следующие **III** (перечисляются R и R' в **II**, R в образующемся **III**, выход в %; продолжительность р-ции в мин.): CH_3, C_2H_5, CH_3, 43, 60 (30°, 16 час., выход 31%; 23 часа — 41%; 3 дня — 37%); CH_3, C_3H_7, CH_3, 69, 120; CH_3, $C_6H_5CH_2$, CH_3, 100, 60 (74%-ная H_2SO_4); C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 60, 60; C_2H_5, C_3H_7, C_2H_5, 56, 600; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 66, 60; C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, C_2H_5, 99, 60 (74%-ная H_2SO_4); C_3H_7, C_3H_7, C_3H_7, 30, 180; C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_3H_7, 60, 75; C_4H_9, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, 40, 75; C_6H_5 CH_2, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, 6,60 (74%-ная H_2SO_4, регенерировано 86% **II**; при нагревании 1 час выход **III** 13%). Р-р 45 *г* **II** (R=R'=CH_3) в 120 *мл* 92,7%-ной H_2SO_4 нагревают (1 час, 96°), выливают в воду со льдом, из эфирной вытяжки отгоняют р-ритель, из остатка в аппарате Сокслета извлекают петр. эфиром **IV**, выход 64%, т. пл. 144—146° (из CH_3OH). Р-р 0,2 *г* **IV** в 50 *мл* абс. спирта гидрируют при 33° с 0,05 *г* PtO_2, через 10 мин. отделяют 1, 2, 3, 4-тетрагидро-3, 3, 4-триметилхинолон-2, выход 96%, т. пл. 165—166°. Я. К.

74903. Перегруппировка Бекмана. VII. Выделение и перегруппировка оксима 2, 4, 6-триметилацетофенона. Грир, Пирсон (The Beckmann rearrangement. VII. The isolation and rearrangement of 2, 4, 6-trimethylacetophenone oxime. Greer Frances, Pearson D. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6649—6650 (англ.)

Получен оксим 2, 4, 6-триметилацетофенона (**I**) и осуществлена его перегруппировка по Бекману (ПБ). Предварительные данные показывают, что скорость ПБ для **I** превышает скорости для других оксимов, по-видимому, в результате нарушения копланарности молекулы. Р-р 0,084 моля 2, 4, 6-триметилацетофенона в 79 *г* C_5H_5N (**II**) прибавляют к охлажд. р-ру 0,5 моля $NH_2OH \cdot HCl$ в 79 *г* **II** и оставляют на 1 месяц при ~ 20°; после удаления **II** в вакууме выделяют **I**, выход 40,3%, т. пл. 102,5—104° (из водн. сп.). 1 *г* **I** осторожно прибавляют к 20 *мл* конц. H_2SO_4 при 0° и после стояния 70 мин. при 0° выливают на лед, выход 2, 4, 6-триметилацетанилида 94%. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 49856. П. А.

74904. Сочетание ароматических диазосоединений с жирными диазосоединениями. Хейсген, Кох (Die Kupplung aromatischer mit aliphatischen Diazoverbindungen. Huisgen Rolf, Koch Hans-Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 3, 200—231 (нем.)

Изучены продукты сочетания ароматич. диазониевых солей ArN_2X (**I**) (здесь и далее при X, обычно равном Cl, указаны заместители в бензольном ядре **а** H, **б** *n*-NO_2, **в** *n*-Br, **г** *о*-NO_2, **д** *n*-Cl, **е** 2,4-Cl_2) с $C_2H_5OOCCHN_2$ (**II**), $C_6H_5COCHN_2$ (**III**), CH_3COCHN_2 (**IV**), $(C_6H_5)_2CN_2$ (**V**), $C_6H_5CHN_2$ (**VI**), CH_2N_2 (**VII**), CH_3CHN_2 (**VIII**) и 9-диазофлуореном (**IX**). Обсуждается электронный механизм изученных р-ций электрофильных **I** и нуклеофильных **II** — **IX** и причина отсутствия сочетания в случае р-ции **II** с β-$C_{10}H_7N_2X$ (**Iж**) и **I** с *n*- и *м*-CH_3O-группами в ядре. **I** получены из хлоргидратов солей и C_2H_5ONO в лед. CH_3COOH или абс. спирте, в некоторых случаях осаждены прибавлением эфира или тетрагидрофурана. При р-ции **Iа** — **е** с **II** получены $C_2H_5COOC(X) = NNHAr$ (**X**) (X = Cl или Br) (моноэтиловые эфиры хлорангидридов арилгидразинов щавелевой к-ты); при этом, по-видимому, сначала образуется аддукт C_2H_5COOCH ($N^+ \equiv NCl^-$) N_2Ar, затем отщепляется N_2 и образуется карбониевое соединение ($C_2H_5COOC^+HN_2 \cdot$ $\cdot$ Ar) Cl^-, после чего азосоединение перегруппировывается в более стойкое **X**. **Iа** с диазокетонами **III** — **IV** не реагирует. При взаимодействии же **Iб** (X = Cl или Br) с **III** образуется *n*-$NO_2C_6H_4NHN = C(X)COC_6H_5$ (**XI**) (X = Cl или Br), полученные также встречным синтезом. Подобно **III** реагирует **IV** с **I** с образованием $ArNHN = C(Cl)COCH_3$ (**XII**). В связи с понижением нуклеофильной реакционной способности *n*-NO_2-**III** не реагируют с **Iб** и с 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3N_2 \cdot HSO_4$ (**Iз**), *n*-NO_2C_6-$\cdot$ $H_4COCH_2CHN_2$ с **Iб** — **в** и **Iз**, $(C_6H_5CO)_2CN_2$ с **Iб** и **Iз**. **V** энергично реагирует с **I** в CH_3OH или спирте, причем в результате дополнительной обменной р-ции с р-рителем образуется $(C_6H_5)_2C(OR)N_2Ar$ (**XIII**). Аналогично протекает р-ция **I** с **IX** с образованием ArN_2ROCH_3 (**XIV**), где R = 9-флуоренилиден. **XIII**—**XIV** в отличие от **X** очень чувствительны к действию к-т. Взаимодействие **Iб** в CH_3OH, насыщ. LiCl, с **VI** приводит к *n*-$NO_2C_6H_4NHN = C(C_6H_5)Cl$ (**XV**) при отсут-

ствии LiCl р-ция идет в другом направлениии. Р-ция **Iб** с **VII** в зависимости от условий протекает в различных направлениях. В CH_3OH, насыщ. LiCl, гладко образуется n-$NO_2C_6H_4NHN=CHCl$ (**XVI**), который, подобно распаду гипотетич. HCOCl, легко гидролизуется с отщеплением CO в n-$NO_2C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ (**XVII**). При прибавлении **Iб** в CH_3OH к избытку **VII** образуется в зависимости от соотношения **Iб**: **VII** 1-(n-нитрофенил)-тетразол (**XVIII**), по свойствам отличающийся от синтезированного 2-(n-нитрофенил)-тетразола (**XIX**), n-$NO_2C_6H_4N(CH_3)CN$ (**XX**), и немного продукта конденсации **Iб** с 4 молями **VII** $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (т. пл. 102—103°, строение не установлено). Строение **XX** подтверждено встречным синтезом. При гидролизе **XX** количественно отщепляется NH_3. Поэтому для выяснения механизма образования **XX** он получен с применением $HN^{15}O_2$; после гидролиза **XX** почти весь N^{15} выделен в виде $N^{15}H_3$, что соответствует образованию **XX** по схеме: $ArN_2CH_2N^+\equiv N \rightarrow ArN_2C^+H_2 \rightarrow$ $\rightarrow ArNHN=C^+H \rightarrow ArN^+HN=CH \rightarrow ArNHCH=N^+ \rightarrow$ $\rightarrow ArNHCN \rightarrow$ **XX**. В условиях синтеза **XV** из **I** и **VIII** получены $ArNHN=C(CH_3)Cl$ (**XXI**). Р-цию **Ia** с **VII** не удается регулировать. В различных опытах выделены $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ (**XXII**), нестойкое в-во, по-видимому, $C_6H_5NHN=CHCl$ (**XXIII**) легко превращающееся в **XXII** и в меньших кол-вах 2 изомерных в-ва (**XXIV — XXV**) состава $C_{14}H_{12}N_4$ неустановленного строения. К р-ру 2,2 ммоля **Iб** в 6 *мл* CH_3OH прибавляют при охлаждении 2,64 ммоля **II**, через 15 час. отделяют **Xб**, выход 64%, т. пл. 191—193° (из CH_3OH или сп.), не изменяется при нагревании с HCl (к-той) при 100°, не восстанавливает $AgNO_3$ в NH_4OH. При повышении т-ры р-ции выход **Xб** понижается, при 100%-ном избытке **II** выход **Xб** 69%. Из **Iб** (X = Br) (из 1 *г* n-$NO_2C_6H_4NH_2 \cdot HBr$ в 15 *мл* спирта и 0,8 *мл* C_2H_5ONO) получен диморфный **Xб** (X = Br), т. пл. 200—201° (из сп. или бзл.). Аналогично получены следующие **X**, перекристаллизованные из CH_3OH (указан выход в % и т. пл. в °С): **Xa**, 16, 77—79; **Xв**, 62, 160—161; **Xг**, 52, 117,8—118, **Xд**, 48, 146—147; **Xe**, 39, 92,5—93,5. К р-ру 1 *г* **Iб** (X = Cl) в CH_3OH прибавляют 0,8 *г* **III** и отделяют **XIб** (X = Cl), выход 79%, т. пл. 244—245° (разл.; из ацетона). Аналогично получены **XIб** (X = Br), выход 50%, т. пл. 241—242°: **XIд**, т. пл. 194—196° (из сп.). Р-цией **Iб** с $CH_2(COC_6H_5)_2$ получен n-$NO_2C_6H_4NHN=$ $=C(COC_6H_5)$, который действием Cl_2 или Br_2 в присутствии CH_3COONa превращен соответственно в **XIб** (X = Cl или Br). В условиях синтеза **XI** получены **XIIб**, выход 42%, т. пл. 224—224,5° (из CH_3OH), и **XIIe**, выход 2,7 *г* (из 3 *г* **Ie**), т. пл. 116—117°. **XIIe**, полученный по описанному методу (Bülow, Neber, Ber., 1913, **46**, 2370), также плавится при 116—117°. К охлажд. р-ру 1,4 *г* **V** в 25 *мл* CH_3OH прибавляют 1 *г* **Ia**, при упаривании выделяется **XIIIa** ($R=CH_3$), выход 70%, т. пл. 101—101,5° (из CH_3OH). Из р-ра 4 *г* **V** в 50 *мл* спирта и 1,7 *г* пиридина прибавляют 3 *г* сухого **Ia**, через ~12 час. отделяют **XIIIa** ($R=C_2H_5$), выход 57%, т. пл. 80,5—82° (из петр. эф.). Аналогично получены следующие перекристаллизованные из CH_3OH **XIII** и **XIV** при $R=CH_3$ (указан выход в % и т. пл. в °С): **XIIIб**, 56, 134—135; **XIIIд**, 139—140 (из ацетона-петр. эф. и CH_3COOH); **XIIIв**, 66, 136—137; **XIIIж**, 65, 155,5—156; **XIVв**, 60, 115—115,5; **XIVб**, 81, 138,4—139. При гидрировании 6 час. р-ра 500 *мг* **XIIIв** ($R=CH_3$) в 50 *мл* CH_3OH над 30 *мг* PtO_2 получено 0,3 *г* n-$BrC_6H_4NHN=C(C_6H_5)_2$, т. пл. 116,5—117,5° (из CH_3OH). Нагреванием 0,3 *г* **XIIIб** ($R=CH_3$) в 5 *мл* CH_3OH с 0,1 *мл* конц. HCl 10 час. получено 75 *мг* n-$NO_2C_6H_4NHN=C(C_6H_5)_2$ (**XXVI**), т. пл. 151—152. При попытке переэтерификации **XIIIб** ($R=CH_3$) действием H_2SO_4 и спирта получен **XXVI**. К 1,7 *г* **Iб** в 12,5 *мл* CH_3OH, насыщ. LiCl, прибавляют постепенно р-р 1 *г* **VI** в CH_3OH, выделен **XV**, т. пл. 191—191,5° (из CH_3OH). В охлажд. р-р 5,8 *г* **Iб** в 80 *мл* CH_3OH, содержащем 12 *г* LiCl, прибавляют за 30 мин. р-р 2,16 *г* **VII** в 80 *мл* эфира, через ~12 час. упариванием фильтрата выделяют **XVI**, выход 81%, т. пл. 141—142° (из CH_3OH). При стоянии 4 дня из р-ра **XVI** в CH_3OH выделяется **XVII**, т. пл. 196—197° (осаждение CCl_4 из спирт. р-ра). К р-ру 1,85 *г* **Iб** в 30 *мл* CH_3OH прибавляют за 12 мин. при —4° р-ра 420 *мг* **VII** в 185 *мл* эфира, выпавшие кристаллы обрабатывают C_6H_6, выделено 220 *мг* **XVIII**, т. пл. 187—187,5 (разл., из CH_3OH-ацетона), идентичен описанному **XVIII** (Freund, Paradies, Ber., 1901, **34**, 3120) с т. пл. 205° (причина расхождения неясна). Действием дымящей HNO_3 на 2-фенилтетразол получен **XIX**, т. пл. 143—144° (из CH_3OH), строение которого подтверждено УФ-спектром. К охлажд. р-ру 10 *г* 95%-ного **Iб** в 100 *мл* CH_3OH прибавляют за 50 мин. р-р 11,3 *г* **VII** в 350 *мл* эфира и 100 *мл* CH_3OH, через ~12 час. (~0°) отделяют 20 *мг* **XVIII**, фильтрат промывают водой, р-ритель отгоняют, прибавляют C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6 **XX**, выход 24%, т. пл. 155,5—157° (из этилацетата). Нагреванием **XVIII** с разб. р-ром NaOH и подкислением получен n-$NO_2C_6H_4NHCN$ (**XXVII**), выход 70% (из n-$NO_2C_6H_4NH_2$ и BrCN выход **XXVII** низкий); при р-ции **XXVII** в CH_3OH с **VII** образуется **XX**. К охлажд. р-ру 12 ммолей **Iб** в 90 *мл* CH_3OH, содержащему 10 *г* LiCl, прибавляют за 20 мин. р-р 1,1 *г* **VIII** в 50 *мл* эфира, через ~15 час. (~0°) выделен **XXIб**, выход 50%, т. пл. 138,5—139,5° (из бзл.). Аналогично получен **XXIe**, выход 57%, т. пл. 57—58° (из ацетона). К 4 *г* **Ia** в 30 *мл* CH_3OH пропускают при 0° 2 *г* **VII**, при стоянии (0°) выделяется **XXII**, выход 60%, т. пл. 234—236° (разл., из сп.). В аналогичном опыте при применении CH_3OH, насыщ. LiCl, из 17,9 ммоля **Ia** и 26,2 ммоля **VII** получено 0,8 *г* **XXIII**, т. пл. 138—140°, при перекристаллизации образуется **XXII**. В подобном же опыте смесь оставлена на ночь при ~0°, из осадка экстрагированием петр. эфиром в аппарате Сокслета выделен **XXIV**, т. пл. 191—192° (из CH_3OH), не растворим в нагретой разб. HCl, лишен восстановительных свойств. К охлажд. р-ру 21,4 ммоля **Ia** в 65 *мл* CH_3OH, насыщ. LiCl, прибавляют за 25 мин. р-р 31 ммоля **VII** в 50 *мл* эфира и 2,2 *г* $CaCO_3$, через ~12 час. выделено 400 *мг* **XXV**, т. пл. 151—151,5° (из бзл.), растворяется в 2 н. HCl с образованием нестойкого хлоргидрата с т. разл. 245—246°, при прибавлении NH_3 выделяется в-во, изомерное **XXIV—XXV**, т. пл. 169,5—170° (из толуола или ацетона-бзл.), обладает основными свойствами, очищен через хлоргидрат. Приведены кривые УФ-спектров **XVIII**, **XIX** и других производных тетразола, **XX**, **XXIV**, **XXV**, **XXVIII**, а также n-$NO_2C_6H_4NHCH_3$, $C_6H_5NHCH_3$, $C_6H_5N(CH_3)CN$, n-$NO_2C_6H_4NH_2$, n-$NO_2C_6H_4NHN=CRCH_3$ (R=H, CH_3, Cl) и n-$NO_2C_6H_4NHN=CRCl$ ($R=CH_3CO$ или $COOC_2H_5$).

Я. К.

74905. Арилирование ненасыщенных систем свободными радикалами. IV. Влияние катализаторов, pH и растворителей в реакции Меервейна. Рондестведт, Фогль (Arylation of unsaturated systems by free radicals. IV. Effects of catalyst, *pH* and solvent upon the Meerwein reaction. Rondestvedt Christian S., Jr, Vogl O.), J. Amer. Chem. Soc. 1955, **77**, № 12, 3401—3402 (англ.)

Исследовано влияние различных катализаторов (К), р-рителей, pH, и буферных в-в при арилировании кумарина (**I**) n-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (**II**) до 3-n-нитрофенилкумарина (**III**) по методу Меервейна (J. prakt. Chem., 1939, **152**, 237). Для определения активности К к водн. р-ру **II** прибавляли CH_3COONa до *pH* 4, 0,03 моля **I** в 75—90 *мл* ацетона и 0,0045 моля К. Летучие продукты отгоняли с водяным паром. Лучшим К является $CuCl_2$, выход **III** 37%.

В опытах без K выход **III** ~ 9%. Положительное влияние на выход **III** оказывали также: $HgCl_2$ (22%); $CdCl_2$, $ZnCl_2$ (16—18%); $FeCl_3$, $Pb(OCOCH_3)_2$ (8—10%) и Cu (16% неочищ.), влияние других солей было меньшим или отсутствовало. Влияние р-рителей изучали в присутствии $CuCl_2$; лучшим р-рителем оказался ацетон, а близким к нему CH_3CN (выход неочищ. **III** 34%). В $(CH_2OCH_3)_2$, $CHON(CH_3)_2$ и тетрагидрофуране (**IV**) выход неочищ. **III** ~ 26%. При выпаривании р-рителей в вакууме выход снижается: в случае спирта и **IV** до 5—8%. pH среды регулировали прибавлением CH_3COONa, р-рителем был водн. ацетон, а K $CuCl_2$. С ростом pH от 1 до 4 выход **III** увеличивается от 22 до 30%, при pH 5 он падает до 17%. В качестве буфера при pH 3 испытали Na-соли уксусной, лимонной, янтарной, винной и фосфорной к-т и этилендиаминтетрауксусную к-ту (**V**). Лучший буфер — CH_3COONa, выход **III** 33—40%. С цитратом выход **III** 23—24%, с сукцинатом 19%, с тартратом и фосфатом 11%, а с **V** 6%. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 71555. А. О.

74906. Фотохимические реакции на солнечном свету. Часть XIX. Опыты с производными дезоксибензоина. Шенберг, Абдель Кадер Фатин, Сайед Мохамед Абдель Рахман Омран (Photochemical reactions in sunlight. Part XIX. Experiments with desoxybenzoin derivatives. Schönberg Alexander, Abdel Kader Fateen, Sayed Mohamed Abdel Rahman Omran), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1224—1225 (англ.)

Изучено фотохим. разложение бензоилдифенилметана (**I**) и $C_6H_5COCH(C_6H_5)SR$ (**IIа — д**), где **IIа** $R=C_6H_5$; **IIб** $R=C_6H_4CH_3$-*о*, **IIв** $R=C_6H_4CH_3$-*м*; **IIг** $R=C_6H_4CH_3$-*п* и **IIд** $R=SCOC_6H_5$. Из 0,4 *г* **I** в 10 *мл* C_6H_6 после стояния 2 недели на солнечном свету в атмосфере N_2 или CO_2 и упаривания до 2 *мл* получено 0,08 *г* $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$, т. пл. 209°, фильтрат сконцентрирован, добавлен 2,4-динитрофенилгидразин, получен 2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида. 1 *г* *п*-тиокрезола в р-ре C_2H_5ONa (из 0,2 *г* Na и 10 *мл* сп.) и 2 *г* хлористого дезила нагреты 5 мин., добавлено 20 *мл* воды, выход **IIг** 2 *г*, т. пл. 79° (из сп. и петр. эф.). Аналогично получен **IIб**, т. пл. 115° (из петр. эф.); **IIа**, т. пл. 83—84°; **IIв**, т. пл. 63° (из сп.). Из бензольных р-ров **IIа-г** после стояния не солнечном свету выделен дидезил (**III**), т. пл. 255°, и упариванием фильтрата — изодидезил, т. пл. 80—100°. Из р-ра **IIд** в C_6H_6 после стояния на солнечном свету выделен **III** и дибензоилдисульфид. Обсуждается механизм р-ции. Предыдущую часть см. РЖХим, 1956, 50719. С. И.

74907. Изучение действия серы на дифенилметан. VI. Общие заключения. Моро (Étude de l'action du soufre sur le diphénylméthane. VI. Conclusions générales. Moreau Robert C.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1164—1166 (франц.)

При действии S на дифенилметан (**I**) (сообщение V см. РЖХим, 1956, 61411) первой фазой р-ции является превращение **I** в тиобензофенон (**II**). Последний частично подвергается термич. разложению с образованием смол и, возможно, непосредственно тетрафенилэтилена (**III**). Большая часть **II** реагирует с **I**, служа, во-первых, акцептором H, что приводит к образованию радикалов двух типов $(C_6H_5)_2CH$ и $(C_6H_5)_2CHS$; первый из них димеризуется в тетрафенилэтан (**IV**) или реагирует с **II**, образуя радикал $(C_6H_5)_2C$; второй радикал димеризуется в дибензгидрилдисульфид, который термически распадается на **I**, **II** и S. Во-вторых, **II**, возможно, фиксирует $(C_6H_5)_2C$: с образованием **III**. Схема р-ции между **I** и S подтверждена экспериментально первоначальным образованием **II** без промежуточного образования соответствующего тиола; р-цией **I** и **II** с образованием **III** и **IV**; р-цией между тионом и углеводородом с обменом функциональными группами. Л. Я.

74908. Получение некоторых N-производных 2-нитрофенилсульфенамида. Капрон, Сасин, Сасин (The preparation of some N-substituted 2-nitrobenzensulfenamides. Capron Nicholas, Sasin Richard, Sasin George' S.), J. Organ. Chem., 1956; **21**, № 3, 362 (англ.)

Реакцией 0,26 моля амина в 250 *мл* эфира и 0,132 моля o-$O_2NC_6H_4SCl$ в 250 *мл* эфира получены сульфенамиды o-$O_2NC_6H_4SNRR'$ (**I**), где при R'=H, $R=C_6H_5CH_2$, *м*-$O_2\cdot NC_6H_4$, 2,4-$Cl_2C_6H_3$, $CH_3(C_6H_5)CH$, 2-$C_6H_5C_6H_4$, 4-$C_6H_5\cdot C_6H_4$, 2-$CH_3OC_6H_4$, выходы соответственно 70, 55, 60, 77, 95, 95 и 95%, т. пл. в °С 59,5—60 (из лигр.), 192—193 (из ацетона), 182—183 (из ацетона), 57,5—58 (из сп.), 113,5—114 (из ацетона), 145—146 (из бзл.-петр. эф.) и 115,5—116° (из ацетона); получены **I** ($R=R'=C_6H_5CH_2$), выход 85%, т. пл. 107—107,5° (из ацетона), и **I** ($R+R'=(CH_2CH_2)_2O$, выход 90%, т. пл. 89,5—90° (из сп.). **I** получены для испытаний в качестве фунгицидов. При окислении **I** не образуется соответствующих сульфамидов. Р. С.

74909. Соединения, возможно представляющие интерес для химиотерапии проказы. Быу Хой, Сыёнг, Тиен (Compounds of potential interest for the chemotherapy of leprosy. Buu-Hoï N. P., Xuong N. D., Tien N. B.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 415—418 (англ.)

Получен чистый 4,4'-диаминодифенилсульфоксид (**I**) перегруппировкой Гинзберга (Ber., 1908, **41**, 113). Ацилированием **I** синтезирован ряд *п*-$(RCONH)C_6H_4SOC_6\cdot H_4(NHCOR)$-*п* (**II**) и *п*-$RCONHC_6H_4SOC_6H_4NH_2$-*п* (**III**). Получен ряд тиосемикарбазонов (ТСК) с повышенной растворимостью в липидах. Синтезированы также изоникотиноилгидразоны типа $NC_5H_4CONHN=C(R)Ar$ (**IV**) и изомерные производные никотиновой к-ты (**V**). Смесь 1 ч. *п*-$CH_3CONHC_6H_4SOOH$ и 4 ч. анилина нагревают 48 час. при 125—150° с применением $C_6H_5NH_2\cdot HCl$ как конденсирующего агента, отгоняют избыток анилина с паром, после гидролиза HCl (к-той) хлоргидрат **I** очищают кристаллизацией из воды и выделяют **I**, выход 10—15%, т. пл. 184°. К охлажд. р-ру 1 моля **I** в пиридине прибавляют постепенно 2 моля хлорангидрида к-ты, через 10 мин. добавляют воду, через ~12 час. отделяют **II**, выход 60—80%, перекристаллизованные из CH_3OH или спирта; упариванием маточных р-ров получены **III**. Описаны следующие **II** (указаны R и т. пл. в °С): C_2H_5, 233; C_3H_7, 233; *изо*-C_3H_7, 268; C_4H_9, 226; C_6H_{13}, 220; C_7H_{15}, 216; C_9H_{19}, 210; $C_{11}H_{23}$, 205; $C_{12}H_{25}$, 200; $C_{13}H_{27}$, 194; $C_{17}H_{35}$, 160; $C_{11}H_{43}$, 181; β-циклогексилэтил, 187; ω-циклопентилдодецил, 159—160; C_6H_5, 272; $C_6H_5CH_2$, 224; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 300; *п*-$CH_3C_6H_4$, 266; *п*-BrC_6H_4, > 330. Выделены следующие **III** (указаны R и т. пл. в °С): C_7H_{15}, 165; C_9H_{19}, 162; $C_{10}H_{21}$, 152—153; $C_{12}H_{25}$, 159; $C_{13}H_{27}$, 154; $C_{21}H_{43}$, 142—143; ω-циклопентилдодецил, 138—139. Эквимолярные кол-ва оксосоединения (ОС) и тиосемикарбазида в небольшом кол-ве спирта с несколькими каплями CH_3COOH нагревают 30 мин., ТСК кристаллизуют из спирта, выход почти колич. Нагреванием 2 часа эквимолярных кол-в ТСК, $ClCH_2COOH$ и CH_3CONa в спирте получены с выходами ~95% 4-оксо-Δ^2-тиазолинил-2-гидразоны исходных оксосоединений (ОТГ). Получены следующие ТСК и ОТГ (указано исходное ОС, к которому относится шифр, т. пл. ТСК и ОТГ в °С): ваниллальацетон (**VI**), 167, 187; 5-бром-**VI**, 239, 208; вератральацетон, 230, 216; пиперональацетон, 199, 239; 4-оксибензальацетон, 226, 257; 4-окси-2-метилбензальацетон (**VII**), 220, 249; 4-окси-2-метилбензальдегид (**VIII**), 249, 332; 4-бензилокси-2-метилбензальдегид (**IX**), 202, 257; 4-(*п*-хлорбензилокси)-2-метилбезальдегид (**X**), 214, 289. Смесь 178 *г* 4-метокси-2-метилбензальдегида и 600 *г* $C_5H_5N\cdot HCl$ нагревают 45 мин., после прибавления воды экстрагируют эфиром **VIII**, выход 65—70%, т. кип. 205—207°/18 *мм*. Р-р 7 *г* **VIII** и 3 *г* KOH в спирте и 7 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ нагревают 15 мин., отгоняют спирт, прибавляют воду и экстрагируют **IX** C_6H_6, выход 9 *г* т. кип. 232—234°/19 *мм*,

т. пл. 53° (из лигр.). Аналогично из **VIII** и 4-$ClC_6H_4CH_2Cl$ получен **X**, т. кип. 258—260°/19 *мм*, т. пл. 60° (из сп.). К р-ру 5 *г* **VIII** в 25 *мл* ацетона прибавляют 15 *мл* 10%-ного NaOH, отгоняют р-ритель, подкисляют разб. CH_3COOH, экстрагируют эфиром **VII**, выход 4,5 *г*, т. кип. 251—252°/20*мм* т. пл. 130° (из водн. сп.). Эквимолярные кол-ва изоникотиноилгидразина или изомера и ОС в спирте нагревают несколько часов, при охлаждении или разбавлении водой выделяется **IV—V**, перекристаллизованные из CH_3OH или спирта. Получены следующие **IV** и **V** (указаны исходное ОС, т. пл. **IV** и **V** в °С): **VIII**, 307, 272, **IX**, 214, 144; **X**, 216, 180; 4-оксиацетофенон, 286, —; 4-оксипропиофенон, 247, 202; 3-бром-4-оксипропиофенон, 253, —; 4-метокси-3-метилпропиофенон, 143, —; 4-оксивалерофенон, 206, 152; 3-фтор-4-оксивалерофенон, 228, —; 4-оксикапрофенон, 205, —; 4-оксиэнантофенон, 203 155; 4-оксикаприлофенон, 206, 148; 4-окси-1деканоилбензол, 203, —; 4-метокси-деканоилбензол, 126, —; 4-оксипальмитофенон, 153, —; 4-оксибегенофенон, 131, —. Приведена характеристика туберкулостатич. действия полученных в-в: **II** in vitro неактивны, **III** слабо активны, ТСК **VI** и другие активны в конц-иях 10^{-6}—10^{-7}, **IV** в конц-иях 10^{-7}, **V** значительно уступают **IV**. Я. К.

74910. Водорастворимые сульфамиды. Сообщение I. Баганц, Пейскер (Wasserlösliche Sulfonamide- I. Mitt.: *p*-Nitrobenzolsulfenyl-und *p*-Nitrobenzolsulfonylglycinderivate. Baganz Horst, Peissker Horst), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 5, 262—268 (нем.)

Синтезированы растворимые в воде *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NH$-$CHRCON(C_2H_5)_2$ (**Ia — б**) (здесь и далее **а** R=H; **б** R=CH_2-CH_2SCH_3). **Ia** получен по схеме: *n*-$NO_2C_6H_4SCl$ (**II**) + NH_2-$CH_2COOC_2H_5$ (**III**) → *n*-$NO_2C_6H_4SNHCH_2COOC_2H_5$(**IV**) → → *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NHCHRCOOC_2H_5$ (**Va**) → **Ia**. Синтез **Iб** осуществлен по схеме: *n*-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$ (**VI**) + метионин (**VII**) → *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NHCH(COOH)CH_2CH_2SCH_3$ (**VIII**)→ → (**Vб**) → **Iб**. **Ia** обладает туберкулостатич. активностью, лишь начиная с 1%-ной конц-ии. К эфир. р-ру **III** (из 30 *г* хлоргидрата **III**) постепенно прибавляют при охлаждении эфир. р-р 12,2 *г* **II**, фильтрат после отделения хлоргидрата **III** упаривают и выделяют 14—15 *г* **IV**, т. пл. 63—64°. К р-ру 15 *г* **IV** в 500 *мл* ацетона при 50° прибавляют 500 *мл* насыщ. р-ра $KMnO_4$, содержащего 5 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают до обесцвечивания. Из фильтрата получают 6,5—7,1 *г* **Va**, т. пл. 118—120° (из воды). К 20 *г* **Va** прибавляют 350 *мл* 33%-ного р-ра $(C_2H_5)_2NH$, через 48 час. добавляют 25 *мл* спирта, упаривают в вакууме, получают 8,5—9 *г* **Ia**, т. пл. моногидрата 148—150°. Взаимодействием 0,125 моля глицина, 0,275 моля NaOH в 60 *мл* воды и 0,14 моля **VI** при 80° получена *n*-$NO_2C_6H_4SO_2NHCH_2COOH$, выход 85%, т. пл. 172° (из воды), которая р-цией с абс. спиртом и HCl (газом) превращена в **Va**. При р-ции хлоргидрата **III** в CH_3OH в присутствии Na_2CO_3 с **II** при ~ —15° также образуется **Va**, выход 30—40%. К 9 *г* NaOH и 0,1 моля **VII** в 80 *мл* воды при 75° постепенно прибавляют 0,1 моля **VI**, из фильтрата при рН 2—3 выделяется **VIII**, которая через 1—2 дня закристаллизовывается, выход 83%, т. пл. 119—120°. Из **VIII**, спирта и HCl (газа) при т-ре ниже 55° получен **Vб**, выход 90%, т. пл. 99,5°. Из **Vб**, как из **Va**, получен **Iб**, выход 25%, т. пл. моногидрата 181° (из ацетона-эф.). Я. К.

74911. Синтез и исследование нитро-и сульфопроизводных 3,4-диметил-3,4-дифенилгексана. Халецкий А. М., Рудакова А. Н., Ж. общ. хим., 1956, **26**, № 5, 1453—1456

Получена $[2,4\text{-}(HO_3S)_2C_6H_3C(CH_3)(C_2H_5)]_2$ (**I**) по схеме: $CH_3CH=C(CH_3)C_6H_5$ (**II**) → $CH_3CBr(C_2H_5)$ (**III**) → $[(CH_3$-$C(C_2H_5)C_6H_5]_2$ (**IV**) → **I**. При нитровании **IV** образуется *n, n'*-$(NO_2)_2$-**IV** (**V**), который обладает высокой эстрогенной активностью (20 γ), **I** — малоактивна. 45 *г* **II** насыщают HBr (газом) (от — 2° до + 1°), получено 73,5 *г* нестойкого **III**. К 71 *г* **III** в 50 *мл* эфира прибавляют 3,8 *г* Mg в 40 *мл* эфира, нагревают 3 часа, разлагают 50 *мл* воды и 70 *мл* конц. HCl, из эфирного слоя после отгонки р-рителя и прибавления 100 *мл* спирта выделено при охлаждении 4,9 *г* кристаллич. **IV**, т. пл. 97—98° (из сп.), видимо, *мезо*-форма; из спирт. маточного р-ра выделено 5,8 *г* видимо рацемич. **IV** с т. кип. 306—310°. К 3 *г* кристаллич. **IV** в 33 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 3,1 *мл* HNO_3 (*d* 1,39), через ~ 12 час. перемешивают 1 час с добавлением 3 *мл* воды и отделяют **V**, выход 44,8%, т. пл. 194—196° (из бзл.). Нагревают 1,2 *г* кристаллич. **IV** с 15 *мл* конц. H_2SO_4 и при 80—90° и 4 часа при 120°, после прибавления $BaCO_3$, действия Na_2CO_3 на фильтрат и упаривания выделена Na-соль **I**, выход 75,6%. Положение NO_2-групп в **IV** и SO_3 H-групп в **I** предложено на основании общих соображений. Я. К.

74912. Восстановительное расщепление эфиров *n*-толуолсульфокислоты. Денни, Голдстейн (Reductvie cleavage of tosylates. Denney Donald B., Goldstein Bernard), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 479 (англ.)

n-$CH_3C_6H_4SO_2OR$ (**Ia — б**) (**а** R = циклогексил; **б** R=*н*-октил) расщепляются при действии Na в жидком NH_3 с образованием соответствующих спиртов и толуола; судьба S не установлена. К р-ру 13,8 *г* Na в 300 *мл* жидкого NH_3 прибавляют за 40 мин. р-р 26,4 *г* **Ia** в 100 *мл* эфира, прибавляют NH_4Cl до исчезновения оранжевой окраски, затем 50 *мл* воды, после улетучивания NH_3 и упаривания добавляют 60 *мл* воды, экстрагируют эфиром (4·50 *мл*) толуол и $C_6H_{11}OH$, выход 54%, т. кип. 60—61°/9 *мм*, $n^{23}D$ 1,4675. Аналогично из **Iб** получен $C_8H_{17}OH$, выход 56%, т. кип. 86—88°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4230. Я. К.

74913. Инденофлуорены ортохиноидного строения и их аутоокисление в нейтральной среде. Этьенн, Ле-Берр (Hydrocarbures indénofluoréniques orthoquinoïdes. Leur autooxydation en milieu neutre. Étienne André, Le Berre André), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1899—1901 (франц.)

11,12-дифенилинден-(2,1-а)-флуорен (**I**) и 13, 14-дифенилбенз-[с]-инден-[2,1-а]-флуорен (**II**) (РЖХим, 1956, 64924) подвергаются аутокислению с образованием нестойких перекисей, которые охарактеризованы по продуктам их превращений. **I** и **II** в C_6H_6, CS_2 или эфире медленно в темноте и несколько быстрее на свету поглощают молекулу O_2; при этом темнофиолетовая окраска р-ра переходит в темнооранжевую. По испарении р-рителя остается смолистая масса, не отщепляющая O_2 при нагревании, но выделяющая J_2 из р-ра KJ в CH_3COOH. Аутоокисление **I** не ингибируется ди*о, о'-трет*-бутил-*n*-крезолом, гидрохиноном (**III**) или пирогаллолом (**IV**) в кол-ве 1—25%. В присутствии избытка **III** и **IV** выделен 11,12-дифенил-11,12-диокси-11,12-дигидринден-[2,1-а]-флуорен (см. ссылку выше), выход соответственно 10 и 70%, т. пл. 276° (разл.). По мнению авторов, перекись полимеризована, имеет *эндо*-строение и O_2 присоединен в положения 1—4. Аналогично **I** при окислении **II** образуется смола; в присутствии **III** или **IV** выделен 13,14-дифенил-13,14-диокси-13,14-дигидробенз-[с]-инден-[2,1-а]-флуорен, т. пл. 348°. При аутоокислении **I** и **II** в кислой среде выделены соединения состава $C_{32}H_{22}O_3$ и $C_{36}H_{24}O_3$ соответственно, не являющиеся перекисями, по-видимому, продукты превращения исходных циклич. перекисей. И. Л.

74914. Фульвены и термохромные этилены. Часть 30. Опыты в ряду 2,3-диарилиндонов. Бергман (Fulvenes and thermochromic ethylenes. Part 30. Experiments in the 2,3-diarylindone series. Begrmann Ernst D.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 461—464 (англ.)

По описанному методу (Синтез органич. препаратов. М., Изд-во ин. лит., 1949, сб. 2, 80) получен ряд арил-

метиленфталидов $ArCH=C_6H_4COO$ (**Ia—e**) (здесь и далее **а** $Ar=C_6H_5$; **б** $Ar=n\text{-}BrC_6H_4$; **в** $Ar=n\text{-}CH_3OC_6H_4$; **г** $Ar=o\text{-}ClC_6H_4$; **д** $Ar=\alpha\text{-}C_{10}H_7$; **е** $Ar=\beta\text{-}C_{10}H_7$) и измерены их УФ-спектры в спирте. Все **I** кроме **Ie** обладают одинаковой конфигурацией; **Ie** поглощает в значительно более коротковолновой области, чем **Iд**, что указывает на их различную конфигурацию. Предположительно **Iд** находится в *цис*-форме, остальные **I** в *транс*-форме. Конденсацией **I** с $Ar'MgX$ (**II**) (Ar' такие же, как в **I** и дополнительно **ж** $Ar'=o\text{-}CH_3C_6H_4$) получены 2,3-диарилиндоны (**III**) (Ar в положении 2 и Ar′ в положении 3) и измерены их спектры в УФ-, и ИК- и видимой области (ср. предварительное сообщение РЖХим, 1955, 6983). В некоторых случаях выделены промежуточно образующиеся $o\text{-}(ArCH_2CO)C_6H_4COAr'$ (**IV**), которые легко отщепляют воду и превращаются в **III**. Получены следующие **I** (перечисляется Ar, выход в %, т. пл. в °C, в скобках р-ритель для перекристаллизации): **б**, 46, 162 (*изо*-C_4H_9OH); **в**, 54, 145 (C_4H_9OH) (БС); **г**, 67, 163 (БС); **д**, 80, 179 (CH_3COOH; этилацетат) в одном опыте выделена полиморфная модификация **Iд** с т. пл. 157—158° (из лед. CH_3COOH)); **е**, 51, 171 (БС). К **IIа** (из 8,6 *мл* C_6H_5Br и 2 *г* Mg) прибавляют 5 *г* **Iб**, нагревают 4 часа, разлагают льдом и NH_4Cl, после обычной обработки получен **IIIб, а** (здесь и далее первая буква соответствует Ar в **I**, вторая — Ar′ в **II**). Продукт р-ции 2 *г* Mg, 17,9 *г* $o\text{-}ClC_6H_4J$ и 5 *г* **Ia** разлагают разб. H_2SO_4 и льдом, выделяют **IIIа, г**, т. кип. 260—270°/5 *мм*. Взвесь 6,1 *г* **Ie** в C_6H_6 прибавляют к **II** из 2 *г* Mg и 8,6 *мл* C_6H_5Br, нагревают 4 часа, выливают на лед, прибавляют небольшой избыток разб. H_2SO_4, отделяют **IVe, а**, выход 60%, т. пл. 172° (из толуола); при перегонке продуктов р-ции выделен **IIIe, а**, т. кип. 260—270°/2 *мм*. Нагревание **IVe, а** 1 час при 200—210° также приводит к **IIIe, а**. При взаимодействии **IIж** с **Ia** в эфире образуется преимущественно **IVа, ж**, т. пл. 176° (разл.; из БС), при нагревании (1 час, 190°) переходит в **IIIа, ж**. Из **IIж** и **Ia** в присутствии C_6H_6 после нагревания 6 час. и дальнейшей обычной обработки получен **IIIа, ж**, выход 60%, т. кип. 200—220°/0,7 *мм*. **IIe** и **Ia** нагревают 4 часа, разлагают льдом и разб. H_2SO_4, отделяют небольшое кол-во ββ′-динафтила, перегоняют при 0,7 *мм*, дистиллат обрабатывают лед. CH_3COOH, механически отделяют желтые кристаллы **IVа, е** (т. пл. 184—185° (из лед. CH_3COOH)) от красных кристаллов **IIIа, е**. Описаны свойства следующих **III** (перечисляются Ar, Ar′, т. пл. в °C, в скобках р-ритель для перекристаллизации): **а, а**, 151; **а, в**, 120 (сп.); **в, а**, 118—119 ($(CH_3)_2CHOH$) (ИПС); **а, б**, 170 (БС); **б, а**, 145 (ИПС); **а, г**, 183—184 (ИПС); **г, а**, 120 (ИПС) **а, ж**, 125 (ИПС; C_6H_{12}); **а, д**, 180 (ИПС); **д, а**, 156 (ИПС); **а, е**, 99 (CH_3COOH); **е, а**, 159—160 (CH_3NO_2). Часть 29 см. РЖХим, 1955, 16338.

Я. К.

74915. Синтез и некоторые реакции 9-флуоренилнитрата. Фриман (The synthesis and some reactions of 9-fluorenyl nitrate. Freeman Jeremiah P.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 471—472 (англ.)

При прибавлении р-ра 5,1 *г* $AgNO_3$ в 15 *мл* CH_3CN к р-ру 4,9 *г* 9-бромфлуорена в 100 *мл* CH_3CN выделяется AgBr и из фильтрата получен 9-флуоренилнитрат (**I**), выход 97%, т. пл. 90—91° (из петр. эф.). Строение **I** подтверждено ИК-спектром. При действии конц. H_2SO_4 на **I** и разбавлении водой получен 9-флуоренол (**II**), т. пл. 154—155°. Действие 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH на **I** ведет к флуоренону (**III**), т. пл. 82—84°. После нагревания р-ра **I** в C_6H_5Cl (6 час., 125—130°) в токе N_2 с последующим упариванием до ~10 *мл*, хроматографированием на Al_2O_3 и вымыванием C_6H_6 и CH_2Cl_2 выделены **II** и немного **III**.

Я. К.

74916. Об ориентации в ароматических соединениях. II. Ориентация в нафталине при реакции Фриделя — Крафтса. 2. III. Ориентация в реакции Фриделя—Крафтса. IV. Изучение ориентации в нафталиновом ядре при реакции Фриделя — Крафтса. 3. V. Миграция групп — заместителей в ядре нафталина. Конкэ, Окава (芳香核の配向に關する研究. 第 2 報. フリーデルクラフツ反應におけるナフタリンの配向. その 2.第 3 報.フリーデルクラフツ反應におけるベンゼン核の配向. 第 4 報. フリーデルクラフツ反應におけるナフタリン核の配向. その 3 . 第 5 報. ナフタリン誘導體の轉位反應. 小池榮二, 大川勝昭), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, 971—974; 1954, **75**, № 1, 83—86; 1955, **76**, № 2, 117—120; 121—124 (япон.)

Сообщение II. При помощи ИК-спектрометрии изучалось влияние условий на ориентацию при р-ции $C_{10}H_8$ с $C_6H_5CH_2Cl$, C_6H_5COCl и CH_3COCl в присутствии различных катализаторов. Р-ция 51,5 *г* $C_{10}H_8$ и 12,7 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в присутствии 0,4 *г* катализатора приводит к следующим результатам (приводятся катализатор, т-ра в °C, время р-ции в часах, выход продукта в %, содержание 1- и 2-$C_{10}H_7CH_2C_6H_5$ в %): P_2O_5, 180—200, 5, 55, 78, 22; без катализатора, 180—200, 18, 64,5, 81,19; $ZnCl_2$, 80,4, 73,5, 71,29; $FeCl_3$, 80,7, 82,5, 74,5, 25,5; $AlCl_3$, 65—70, 4,5, 57,5, 19, 81; $AlCl_3$, 1—3, 8,5, 55, 76,24; $AlCl_3$, 20—22, 7, 52, 68, 32; $AlCl_3$, 30—31,3,5, 50,5, 60, 40. $C_{10}H_8$ и C_6H_5COCl в C_6H_5Cl в присутствии $AlCl_3$ (50°), $ZnCl_2$ (95°) и P_2O_5 (200°) привели к 1-и 2-$C_{10}H_7COC_6H_5$ в соотношении 69—75 : 31—25; при р-ции в $C_6H_5NO_2$ (**I**) в присутствии $AlCl_3$ (2—10°) не наблюдается заметного изменения в соотношении изомеров. При р-ции 12,8 *г* $C_{10}H_7$, 7,9, *г* CH_3COCl и 14 *г* $AlCl_3$ в 50 *г* р-рителя получены следующие результаты (приводятся т-ра в °C, время в часах, р-ритель, выход в %, содержание 1-и 2-$C_{10}H_7COCH_3$ в %): 5, 3,5, **I**, 59,5, 28, 72; 5, 3,5, C_6H_5Cl, 41,2, 66, 34; 10,4, **I**, 60, 28, 72; —5,6, **I**, 76,5, 26,74; 20—25, 1, **I** 66, 5, 28, 72.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 3913. O. Simamura

Сообщение III. С помощью ИК-спектра изучен эффект влияния условий на ориентацию вступающей группы в р-циях $C_6H_5CH_3$ и C_6H_5Cl с $C_6H_5CH_2Cl$, C_6H_5COCl и CH_3COCl в присутствии $AlCl_3$ или $ZnCl_2$. С $C_6H_5CH_3$ (30 *г*) и $C_6H_5CH_2Cl$ (12,7 *г*) в присутствии 0,5 *г* катализатора получены следующие результаты (даны катализатор, т-ра в °C, время р-ции в час., выход в %, выход в % *о*-, *м*- и *n*-$CH_3C_6H_4CH_2C_6H_5$): $ZnCl_2$, 35, 6, 4,4, 53,5, 5,3, 40,9; $ZnCl_2$, 70, 6, 60,4, 46, —, 54; $AlCl_3$, —8,5, 55,3, 46,3, 48,5, 5,2; $AlCl_3$, 0—5, 6, 49,5, 32,5, 50,6, 16,9; $AlCl_3$, 50, 1, 50,5, 44,9, 37,1, 17,2. С 30 *г* C_6H_5Cl получены следующие результаты (даны те же показатели): $AlCl_3$, 80, 1,5, 43,8, 57, 32, 11; $ZnCl_2$, 80—90, 6,5, 9,4, 84, —, 16. Бензоилируют 9,2 *г* $C_6H_5CH_3$ смесью 14 *г* C_6H_5COCl и 14 *г* $AlCl_3$, к которой добавляют при 5° 50 *г* р-рителя (даны р-ритель, т-ра р-ции в °C и время в час., выход в %): $C_6H_5CH_3$, 3, 5, 77; $C_6H_5CH_3$, 35,3, 90; $C_6H_5NO_2$, от —8 до —6, 39; $C_6H_5NO_2$, 0,4, 67,5; $C_6H_5NO_2$, 10, 5, 72,5; $C_6H_5NO_2$, 20, 5, 69, $C_6H_5NO_2$, 0, 4, 39. При аналогичном бензоилировании 11,2 *г* C_6H_5Cl получены следующие результаты (даны р-ритель, т-ра в °C и время р-ции в час., выход в %, выход в % *м*- и *n*-$C_6H_5COC_6H_4Cl$): $C_6H_5NO_2$, 80, 6, 43, 21,2, 78,8; C_6H_5Cl, 80, 7, 71,5, 10,2, 90; $C_6H_5NO_2$, 35, 15, 9,2,—, 100; C_6H_5Cl, 35, 15, 60,2, —, 100. Добавляют за 30 мин. 28 *г* $AlCl_3$ к смеси 0,2 моля $C_6H_5CH_3$ или C_6H_5Cl, 15,6 *г* CH_3COCl и 75 *г* р-рителя, получают ацильное производное (даны реагент, р-ритель, т-ра в °C и время р-ции в час., выход в %): $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CH_3$, 5, 2,25, 42,9; $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5NO_2$, 5, 5,5, 37,3; $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5NO_2$, —8, 5,5, 35; C_6H_5Cl, C_6H_5Cl, 35, 4,5, 80,3 C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$, 35, 6, 20.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 12391. O. Simamura.

Сообщение IV. В продолжение предыдущей работы изучена ориентация при ацилировании и алкилировании нафталина (**I**) по Фриделю — Крафтсу. Как при действии C_6H_5COCl (**II**) и CH_3COCl (**III**) (см. ссылку выше) **I** ацилируется эквимолярными кол-вами фенилацетил-

хлорида (**IV**), циннамоилхлорида (**V**); *н*-бутирилхлорида (**VI**) и хлорацетилхлорида (**VII**) в C_6H_5Cl в присутствии эквимолярного кол-ва $AlCl_3$, образуя смесь α- и β-ацилпроизводных, в которой преобладает α-изомер (52—74%, определено по ИК-спектрам смесей). При замене C_6H_5Cl на $C_6H_5NO_2$ ориентация при ацилировании **I** действием **II**, **V** и **VII** существенно не меняется; при ацилировании же **I** действием **III**, **IV** и **VI** образуется смесь ацильных производных с преобладанием β-изомера (63—76%). Ацилирование **I** посредством β-фенилпропионилхлорида как в C_6H_5Cl, так и в $C_6H_5NO_2$ приводит к преимущественному образованию β-изомера, однако кол-во последнего в смеси в случае применения $C_6H_5NO_2$ значительно выше (71% против 55%). Ацилирование **I** действием **IV** в *о*-хлорнитробензоле и *о*-нитротолуоле также приводит к преимущественному образованию β-изомера (57—68%). Алкилирование **I** в C_6H_5Cl в присутствии $AlCl_3$ (молярные отношения 100 : 1) действием *трет*-бутилхлорида приводит к β-*трет*-бутилнафталину с выходом 41—46%, в случае *н*-бутилхлорида (40—70°) образуется смесь, содержащая 73—81% β-*н*-бутилнафталина; при использовании циклогексилхлорида получена смесь с содержанием 54—64% β-изомера; в случае бензилхлорида и фенилэтилхлорида образуются преимущественно α-изомеры (содержание в смеси 60—56%). Алкилирование **I** действием *трет*-бутанола в присутствии 80%-ной H_2SO_4 (50—80°) также приводит только к β-производному с выходом 14—34%, при использовании изобутанола образуется смесь, содержащая 71% β-изомера; в случае алкилирования **I** посредством *н*-бутанола, изопропанола, циклогексанола, $C_6H_5CH_2OH$ и $C_6H_5CH_2CH_2OH$ получены смеси с преобладанием α-изомера (64—74%). Результаты объяснены тем, что природа промежуточно образующихся комплексов обусловлена строением исходных ацилирующих или алкилирующих агентов и тем, что места наибольшей плотности электронов у ароматич. соединения зависят от природы р-рителей и катализаторов. Л. Я.

Сообщение V. α- и β-Бензилнафталин (**I**, **II**) под влиянием $AlCl_3$ (45°, 1 час 20 мин.) изомеризуются, образуя смесь с соотношением **I** : **II** = 11 : 89; наряду с изомеризацией, проходит деалкилирование до нафталина (**III**). Особенно легко проходит изомеризация **I**, который дает смесь **I** : **II** = 10 : 90 даже при 0—1° при действии $AlCl_3$ в C_6H_5Cl. Соотношение **I** : **II** в равновесной смеси, полученной под влиянием $AlCl_3$ на **I**, мало зависит от т-ры (0—50°), р-рителя (C_6H_5Cl или без р-рителя) и кол-ва $AlCl_3$, увеличение продолжительности действия $AlCl_3$ на **I** (или **II**) приводит к повышению выхода **III** и образованию смол. Под влиянием $FeCl_3$ и комплекса $AlCl_3$ с $C_6H_5NO_2$ (1 : 1) **I** и **II** не изомеризуются. При действии $AlCl_3$ (15—50°) на смесь α- и β-метилнафталина (α : β = 68 : 32 или 5 : 95) наблюдается лишь незначительное обогащение смеси (на 2—3%) β-изомером. Смесь α- и β-хлорнафталина (82,4 : 17,6) при действии $AlCl_3$ (20—65°) обогащается β-изомером до 53—60%; кол-во $AlCl_3$, т-ра и время р-ции почти не влияют на соотношение α- и β-изомеров в конечной смеси. 4 моля **III** нагревают при 180° с 1 молем $C_6H_5CH_2Cl$ 10 час., разгоняют, выделяют смесь **I** и **II**, т. кип. 200—220°/10 *мм*, выход 65%, и разделяют кристаллизацией из спирта. Л. Я.

74917. Об окислении аценафтена в серной кислоте до нафталевой кислоты. Каришин А. П., Федоренко Т. П., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 6, 955

При окислении аценафтена (**I**) $Na_2Cr_2O_7$ в 2—2,5%-ной H_2SO_4 в присутствии C_6H_5Cl (**II**) или C_6H_5Br образуется чистая нафталевая к-та (**III**) с выходом 72—74%. Смесь 5 *г* **I**, 20 *мл* **II**, 30—50 *г* $Na_2Cr_2O_7$ и 3 *л* разб. H_2SO_4 нагревают при перемешивании 8—10 час., отгоняют **II** с паром, из осадка извлекают **III** 6%-ным р-ром Na_2CO_3, подкислением выделяют **III**, т. пл. 269—270°. Я. К.

74918. Нитрование 2-нафтиламин-8-сульфокислоты. Бланже (Über die Nitrierung der 2-Naphtylamin-8-sulfosäure. Blangey L.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 977—980 (нем.)

Проведено нитрование 2-нафтиламин-8-сульфокислоты (**I**) (ср. герм. пат. 57023), выделены помимо 6-нитро-(**II**) изомерные 5-нитро-(**III**) и 4-нитро-2-нафтиламин-8-сульфокислота (**IV**). 1/3 моля **I** внесена в 800 *мл* конц. H_2SO_4, добавлено 34 *г* KNO_3 (0°), через 4 часа смесь вылита на 2,9 *кг* льда, через ~ 12 час. (0°) осалок отфильтрован, к нему добавлено 900 *мл* воды и 18 *г* $MgCO_3$ (90°), отфильтрована Mg-соль **II**, из которой подкислением HCl (к-той) получена **II**, выход 30,2%. К нагретому фильтрату добавлен р-р 30 *г* $ZnCl_2$ в 60 *мл* воды, по охлаждении отфильтрована Zn-соль **IV**, $ZnCO_3$ осажден Na_2CO_3, выход **IV** 23,5%. К фильтрату добавлено 20 *мл* конц. HCl, выход **III** 29,7%. Строение **III** и **IV** установлено диазотированием, кипячением со спиртом и восстановлением нитрогруппы в CH_3COOH. Из **IV** получена 1-нафтиламинсульфокислота 5, из **III** нафтионовая кислота. С. И.

74919. Синтезы N-ацил-4-ацетаминонафталинсульфамида-1. Часть III. Некоторые конденсирующие агенты при синтезе N-ацил-4-ацетаминонафталинсульфамида-1. Цуцуи, Кавахара, Фудзита (N^1-Acyl-4-acetaminonaphthalinesulfonamide の合成. 第 3 報. N^1-Acyl-4-acetaminonaphthalinesulfonamide の 合成に際する縮合劑について. 筒 井清, 河原清, 藤田昭夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 2, 221—222 (япон.; рез. англ.)

Изучено N′-ацилирование 4-ацетаминонафталинсульфамида-1 (**I**) р-цией **I** с хлорангидридами к-т в ацетоне в присутствии $NaHCO_3$ при применении вместо пиридина в качестве конденсирующего агента триметиламина (**II**), хинолина (**III**) или диметиланилина (**IV**). Получены следующие 1-$(RCONHSO_2)C_{10}H_6NHCOCH_3$-4 (**V**) (перечисляется R, конденсирующий агент, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, **II**, 15, 252—255; C_2H_5, **II**, 12,5, 242,5; C_5H_{11}, **II**, 14, 208—210; $C_{11}H_{23}$, **II**, 4,191; C_6H_5, **II**, 15, 227—228; C_5H_{11}, **III**, 5, 208; $C_{11}H_{23}$, **III**, 2, 189—190; C_7H_{15}, **III**, 7, 161; C_6H_5, **III**, 4, 226; C_6H_5, **IV**, 4, 228—230. **V** (R = C_6H_5 или $C_{11}H_{23}$) получены также взаимодействием **I** с $(CH_3)_3N(COC_6H_5)Cl$ и с $(CH_3)_3N(COC_{11}H_{23})Cl$ соответственно. Часть II см. РЖХим, 1956, 68314. Я. К.

74920. Производные 4-окси-2-метилантрахинона. Шульц, Коштирж (Deriváty 4-hydroxy-2-methylanthrachinonu. Šulc Miloslav, Koštiř Josef V.), Chem. listy, 1955, **49**, № 2, 219—221 (чеш.)

При конденсации фталевого ангидрида (**I**) с *о*, *о′*-диметил-*п*, *п′*-диоксидифенилом (**II**) образуется 4,4′-диокси-2,2′-диметил-1,1′-диантрахинонил (**III**), который при обработке Cu превращается в 4,4′-диокси-2,2′-диметил-*мезо*-бенздиантрон (**IV**). При действии $AlCl_3$ на **IV** образуется с замыканием цикла 4,4′-диокси-2,2′-диметил-*мезо*-нафтдиантрон (**V**). К расплавленной смеси 40 *г* $AlCl_3$ и 8 *г* NaCl при 130—150° прибавляют 4,5 *г* **II** и 13,5 *г* **I**, повышают т-ру до 200°, выдерживают 1 час при 220—235°, после обычной обработки получено 4,7 *г* **III**, т. пл 333° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). К р-ру 1 *г* **III** в 30 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют 2 *г* Cu, нагревают 90 мин. при 55—60°, фильтрат выливают на лед и выделяют 0,8 *г* **IV**, т. пл. 303° (из $C_6H_5NO_2$). Нагревают 0,2 *г* **IV** и 1,2 *г* $AlCl_3$ 1 час при 140—150°, после разложения HCl (к-той) и льдом выделено 0,19 *г* **V**, т. пл. 425° (разл.). Я. К.

74921. Синтез полициклических соединений. Часть II. Замыкание кольца в β-карбокси-γ-1-нафтилмасляной кислоте. Бардхан, Насипури, Адхья (Synthesis of polycyclic compounds. Part II. The ring closure of β-carboxy-γ-naphthylbutyric acid. Bardhan J. C., Nasipuri D., Adhya R. N.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 355—358 (англ.)

Описан синтез 1, 2, 3, 4-тетрагидро-1-оксофенантренкарбоновой-3 к-ты (**I**). Из этилового эфира 1-нафтилметилма-

лоновой к-ты (**II**) и $CH_2BrCOOC_2H_5$ (**III**) с последующим гидролизом и декарбоксилированием получена β-карбокси-γ-1-нафтилмасляная к-та (**IV**), циклизация которой приводит к **I**, синтезированной также действием $AlCl_3$ на ангидрид **II** (**V**). Строение **I** доказано встречным синтезом из триэтилового эфира β-карбокси-γ-(2-карбокси-1-нафтил)-масляной к-ты (**VI**, к-та **VII**), а также синтезом изомерной **I** 1-оксо-4,5-бензинданил-2-уксусной к-ты (**VIII**). Циклизацией метилового эфира 2-оксо-1-фенэтилбутандикарбоновой-1,4 к-ты (**IX**) с последующим гидролизом получена β-(2-карбокси-3,4-дигидро-1-нафтил)-пропионовая к-та (**X**); дегидрирование и последующий гидролиз ее этилового эфира (**XI**) приводит к β-(2-карбокси-1-нафтил)-пропионовой к-те (**XII**), диэтиловый эфир (**XIII**) которой после циклизации по Дикману и обработки **III** превращается в этиловый эфир 2-карбоэтокси-1-оксо-4,5-бензинданил-2-уксусной к-ты (**XIV**). Кислотный гидролиз **XIV** приводит к **VIII**, щел. к **VII**. Получены также и другие производные **VIII**. 45 г **II** добавляют при охлаждении к р-ру C_2H_5ONa (из 3,5 г Na), добавляют 16,8 мл **III**, через ~ 12 час. кипятят 7 час., добавляют 42 г KOH в 20 мл воды и 65 мл спирта, кипятят 1 час., отгоняют спирт и подкисляют при 0° 2 н. HCl, осадок нагревают (180—190°, 2 часа), полученную **IV** переосаждают из щел. р-ра, т. пл. 183° (из CH_3COOH). **V** получен из 8 г **IV** и 24 мл $(CH_3CO)_2O$ (4 часа), выход 5 г, т. кип. 220°/4 мм, т. пл. 135—136° (из петр. эф.). Из **V** и $C_6H_5NH_2$ в C_6H_6 получена аниловая к-та, $C_{21}H_{19}NO_3$, т. пл. 197° (из сп.), из которой образуется (207°, 0,5 часа) анил, т. пл. 138° (из сп.). 2 г **IV** нагревают 1,5 часа с 6 мл конц. H_2SO_4 и 2 мл воды, выливают на лед и отделяют **I**, т. пл. 218° (из сп.), семикарбазон, т. пл. 268° (разл., из разб. CH_3COOH). Р-р 5 г **V** в 35 мл $C_6H_5NO_2$ добавляют при 0° к р-ру 6 г $AlCl_3$ в 25 мл $C_6H_5NO_2$, через 2 дня (~20°) после разложения комплекса и отгонки р-рителя с паром остается **I**, этиловый эфир **I**, т. кип. 210—214°/4 мм, т. пл. 99—100° (из разб. сп.). 5 г **IX** и 30 мл конц. H_2SO_4 перемешивают 3 часа при —10°, выливают на лед и экстрагируют эфиром, остаток после удаления эфира гидролизуют (2,5 г KOH, 2 мл воды, 25 мл спирта) и выделяют **X**, выход 3 г, т. пл. 171° (из разб. CH_3COOH), **XI**, т. кип. 194—195°/3 мм. 10 г **XI** и 1,07 г S нагревают 2 часа при 240—250°, смесь перегоняют, фракцию (8,5 г, т. кип. 195—205°/4 мм) кипятят 1 час с 50 мл 20%-ного спирт. р-ра KOH, т. пл. **XII** 203° (из разб. сп.), т. кип. **XIII** 196—198°/3 мм. Р-р 6 г **XIII** в 25 мл C_6H_6 и 0,46 г Na кипятят 2 часа, охлаждают до 0°, добавляют 2,5 мл **III**, через ~ 12 час. кипятят 6 час., добавляют воду и из бензольного слоя выделяют **XIV**, выход 5 г, т. кип. 210—215°/3 мм, т. пл. 103° (из разб. сп.), 2 г **XIV** кипятят 10 час. с 5 мл конц. HCl и 10 мл CH_3COOH и получают **VIII**, т. пл. 226—227° (из сп.). 5 г **XIV** кипятят 1 час с 5 г KOH в 3 мл воды и 10 мл спирта, отгоняют спирт, экстрагируют эфиром, подкисляют HCl (к-той) и отделяют **VII**, т. пл. 214—215° (из воды), **VI**, т. кип. 215—217°/3 мм. 5 г **VI** и 0,31 г Na в 12 мл C_6H_6 нагревают 2 часа, добавляют HCl (к-ту), отделяют органич. слой, отгоняют C_6H_6, остаток (5 г) гидролизуют 10 мл конц. HCl, 20 мл CH_3COOH, (12 час.) и получают **I**. 5 г **X** восстанавливают 200 г 3%-ной амальгамой натрия, массу (5 г) кипятят 3 часа с 15 мл $(CH_3CO)_2$, получено 3 г 6,7,8,9-тетрагидро-4,5-бензинданона-1 (**XV**), т. кип. 140°/3 мм; семикарбазон, т. пл. 235°. 5 г **XV** и 10 мл $HCOOC_2H_5$ добавляют к 5 г порошкообразного Na в 150 мл C_6H_6 при 0°, через ~ 12 час. добавляют лед, подкисляют водн. слой и отделяют оксиметиленовое производное, т. пл. 149—150° (из разб. ацетона). **X** обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и получают 6,7-дигидро-4,5-бензинданон-**I**, т. пл. 86° (из петр. эф.); аналогично из **XII** получают **VIII**, т. пл. 126—127° (из петр. эф.). **IX** гидролизуют конц. HCl и CH_3COOH и получают 4-оксо-7-фенилгептановую к-ту, т. пл. 83° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 168—169° (из сп.). Аналогично из метилового эфира 1-метил-2-оксо-1-фенэтилбутандикарбоновой-1,4 к-ты получена 5-метил-4-оксо-7-фенилгептановая к-та, т. пл. 73—74° (из петр. эф.). Часть I см. РЖХим, 1956, 64921. И. Л.

74922. Синтез углеводородов возможно родственных карциногенным компонентам городского дыма. Клемо, Гхатге (Syntheses of hydrocarbons possibly related to carcinogenic factors in city smoke. Clemo G. R., Ghatge N. D.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1068—1072 (англ.)

В связи с исследованием городского дыма (РЖХимБх, 1956, 5837) осуществлен синтез 3,4-диметил-(**I**) и 3,4-диэтилпирена (**II**). К р-ру 6 г 1, 2, 3, 4-тетрагидро-6,7-диметил-1-оксофенантрена в 25 мл C_6H_6 прибавляют 5,4 мл $BrCH_2COOC_2H_5$ (**III**), 1,9 г Zn и кристалл J_2, нагревают 4 часа, к образовавшемуся оксиэфиру прибавляют P_2O_5, после омыления спирт. р-ром KOH выделена 1,2-дигидро-6,7-диметил-4-фенантрилуксусная к-та (**IV**), т. пл. 209° (из CH_3COOH), которая гидрированием над PtO_2 превращена в 3,4-дигидро-**IV**, и затем нагреванием с 80%-ной H_2SO_4 в 1, 2, 2а, 3, 4, 5-гексагидро-9, 10-диметил-1-оксопирен (**V**), т. пл. 161—162°. Восстановлением 0,5 г **V** Zn и конц. H_2SO_4 (нагревание 8 час.) получено 0,3 г 1,2,2а,3,4,5-гексагидро-9,10-диметилпирена (**VI**), т. кип. 190—200°/ /0,1 мм, т. пл. 127° (из петр. эф.), комплекс с тринитробензолом (ТНБ), т. пл. 163° (из сп.). При нагревании **VI** с Pd/C (30 мин., 260—270°) образуется **I**, т. пл. 103° (из петр. эф.); ТНБ, т. пл. 217—218° (из сп.). К 10 г 2,3-диэтилнафталина и 5,4 г янтарного ангидрида в 75 мл $CHCl_2$-$CHCl_2$ прибавляют 16 г $AlCl_3$ (<35°), через 6 час. (~20°) после обычной обработки выделена 8,5 г β-(6,7-диэтил-2-нафтоил)-пропионовой к-ты (**VII**), т. пл. 155° (из толуола), после восстановления **VII** по Клемменсену и очистки над Al_2O_3 получено 3,6 г 1, 2, 3, 4-тетрагидро-4-оксо-6,7-диэтилфенантрена (**VIII**), т. пл. 64° (из петр. эф.). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 236—237°. Из 3 г **VIII** и 2,9 мл **III** по р-ции Реформатского получено 1,2 г этилового эфира 1, 2, 3, 4-тетрагидро-4-окси-6,7-диэтил-4-фенантрилуксусной к-ты, т. пл. 72—73° (из петр. эф.), и после дегидратации над P_2O_5 в C_6H_6 — этиловый гомолог **IV** (**IX**), т. пл. 194—195° (из сп.). При гидрировании **IX** над PtO_2 образуется 3,4-дигидро-**IX**, т. пл. 163° (из петр. эф.), и из него получен этиловый гомолог **V**, т. пл. 105° (из петр. эф.), затем гомолог **VI**, т. пл. 70° (из петр. эф.), и, наконец, **II**, т. пл. 84° (из петр. эф.); ТНБ, т. пл. 173—174° (из сп.). При попытке синтеза 3,5-диметилпирена получены следующие результаты. Из 10 г 1,3-диметилнафталина в условиях синтеза **VII** получено 9,2 г β-(6,8-диметил-2-нафтоил)-пропионовой к-ты, т. пл. 184° (из толуола), восстановленной в толуоле Zn и конц. HCl в γ-(6,8-диметил-2-нафтил)-масляную к-ту (**X**), т. пл. 146° (из петр. эф.). При нагревании **X** с H_2SO_4 образуется 1, 2, 3, 4-тетрагидро-5,7-диметил-1-оксоантрацен (**XI**), т. пл. 110° (из петр. эф.), восстановленный по Клемменсену в соответствующий углеводород, т. пл. 35°, при дегидрировании которого образуется 1,3-диметилантрацен. Из 4 г **XI** и **III** в условиях синтеза **IV** получено 3 г 3,4-дигидро-5,7-диметил-1-антрилуксусной к-ты, т. пл. 182° (из петр. эф.), и из HCl тетрагидрокислота (**XII**), т. пл. 125° (из петр. эф.). При нагревании **XII** с 80%-ной H_2SO_4 (30 мин., ~100°) образуется 2а, 3, 4,5-тетрагидро-7,9-диметил-1-оксоацеантрен, т. пл. 116° (из петр. эф.), восстановленный по Клемменсену в соответствующий углеводород (**XIII**), т. пл. 50° (из петр. эф.); ТНБ, т. пл. 165° (из сп.). Нагреванием **XIII** над Pd/C (30 мин., 260—270°) получен 7,9-диметилацеантрен (**XIV**), т. пл. 134° (из сп.); ТНБ, т. пл. 176°. Строение полученных в-в подтверждено сравнением УФ-спектров (приведены кривые) **I**, **II**, **XIV** и 7,8-диметилацеантрена. Я. К.

74923. Бициклические карбоновые кислоты — производные цис-2,5-бис-(оксиметил)-тетрагидрофурана. Коп, Андерсон (Bicyclic carboxylic acid derivatives from *cis*-2,5-*bis*-(hydroxymethyl)-tetrahydrofuran. Cope Arthur C., Anderson Burton C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 149—153 (англ.)

При р-ции *цис*-2,5-ди-(*п*-толуолсульфонилоксиметил)-тетрагидрофурана (**I**) с малоновым эфиром (**II**) в тетрагидрофуране (**III**) получен диэтиловый эфир (**IVa**) 3,6-эпоксициклогептандикарбоновой-1,1 к-ты (**IV**) и незначительное кол-во в-ва неустановленного строения, которое, возможно, является тетраэтиловым эфиром 3,6-эпоксиоктантетракарбоновой-1, 1, 8, 8 к-ты; если эта р-ция проводится в спирте (см. Cason J., Allen C. F., J. Organ. Chem., 1949, **14**, 1036), то помимо **IV** образуется с 25%-ным выходом *цис*-2,5-ди-(этоксиметил)-тетрагидрофуран, т. кип. 50—52°/0,45 *мм*, n^{25} *D* 1,4297. При кипячении **IVa** с водн. р-ром NaOH в результате гидролиза и частичного декарбоксилирования получены **IV** и оптически изомерные 3,6-эпоксициклогептанкарбоновые к-ты (**Va** и **б**). Строение **IVa** подтверждено превращением в 3,6-эпоксиспиро-1-(барбитурил-5)-циклогептан (**VI**). При р-ции **I** с $CNCH_2COOC_2H_5$ (**VII**) получены оптически изомерные этиловые эфиры 1-циано-3,6-эпоксициклогептанкарбоновой к-ты (**VIII** и **IX**), образующие гидразиды (**VIIIa** и **IXa**) и гидролизованные в соответствующие к-ты (**X** и **XI**). При декарбоксилировании **X** и **XI** нагреванием выше т-ры плавления в хинолине или без р-рителя образуются изомерные 3,6-эпоксициклогептанкарбонитрилы (**XII**) и (**XIII**), колич. соотношение которых в каждом случае определено исследованием ИК-спектров. **XII** и **XIII** устойчивы при нагревании при 230—240° с равным по весу кол-вом адипиновой к-ты или без добавок, а также при нагревании в хинолине при 200°. Предположено, что декарбоксилирование в хинолине сопровождается образованием общего в обоих случаях промежуточного продукта, так как из обеих к-т образуются **XII** и **XIII** в одинаковых соотношениях. К р-ру 16,7 *г* **II** в 0,4 *л* **III** постепенно добавляют 2,4 *г* NaH, затем (через ~ 1 час) 20 *г* **I**, нагревают 17,5 часа при 105—115°, выливают при 0° в разб. р-р HCl, отфильтровывают не вошедший в р-цию **I** (20%) и извлекают эфиром **IVa**, выход 57%, т. кип. 105—110°/0,5 *мм*, n^{25} *D* 1,4679, d_4^{25} 1,146. 2 *г* NaOH 50 *мл* воды и 6 *г* **IVa** кипятят 16 час., подкисляют при 0° 6 н. р-ром HCl, продукт извлекают в течение 24 час. CH_2Cl_2, р-р концентрируют до 20 *мл*, добавляют 10 *мл* лигроина, полученный осадок кипятят с CCl_4, отделяют **IV**, т. пл. 161,4—162,6° (разл., из этилацетата), и из фильтрата получают **Va**, т. пл. 133,5—135° (из CCl_4); к первому фильтрату добавляют еще 10 *мл* лигроина и получают **Vб**, т. пл. 102,2—103,2° (из лигр.). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,55 *г* Na в 50 *мл* спирта) добавляют 0,78 *г* мочевины и 2,1 *г* **IVa**, кипятят 16 час., отгоняют спирт, продукт постепенно добавляют при 0° к 20%-ному р-ру HCl и получают **VI**, выход 66,5%, т. пл. 285,7—286,8° (из разб. сп.). К 51,5 *г* **VII** в 0,6 *л* **III** постепенно добавляют 11 *г* NaH, затем 100 *г* **I**, нагревают 19,5 часа при 105—115°, отделяют *п*-$CH_3C_6H_4SO_3Na$ и **I**, продукт перегоняют и получают смесь **VIII** и **IX**, выход 72,5%, т. кип. 92,5—95°/0,2 *мм*, которую охлаждают до 0° и отделяют **VIII**, т. пл. 63,5—65° (из лигр.); **IX**, т. кип. 89°/0,75 *мм*, n^{25} *D* 1,4700. 8,4 *г* **VIII** и 160 *мл* 0,254 н. р-ра NaOH кипятят 18 час., концентрируют до 30 *мл* и получают **X**, выход 75%, т. пл. 177,2—178,6° (разл., из этилацетата); аналогично из **IX** получают смесь к-т, т. пл. 180—215° (разл.), которую кристаллизуют из смеси 0,4 *л* этилацетата и 0,2 *л* циклогексана и выделяют **XI**, т. пл. 214,5—216,6° (из этилацетата). 2,65 *г* **VIII** или **IX** и 0,5 *мл* 95%-ного N_2H_4 нагревают ~ 0,5 часа при 130° и получают **VIIIa**, выход 69%, т. пл. 283—285° (разл., из этилацетата), или **IXa**, выход 50%, т. пл. 249,5—251,5° (из этилацетата). Р-р 4 *г* **X** в 50 *мл* хинолина нагревают ~ 15 мин. при 160°, затем 10 мин. при 200°, продукт хроматографируют на Al_2O_3 и получают **XII**, выход 69%, т. пл. 102,—103,6° (из лигр.), и **XIII**, выход 10%, т. пл. 87—88° (из гексана). Аналогично из **XI** получают **XII**, выход 53%, и **XIII**, выход 9,2%. 3 *г* **X** (или **XI**) нагревают 20 мин. при 220° и получают **XII**, выход 8,8%, и **XIII**, выход 60%; или **XII**, выход 23%, и **XIII**, выход 31%. Д. В.

74924. Реакции некоторых галоидных производных тетрагидропиранола-2. Чарлсуэрт, Гисингер (Reactions of some halogen derivatives of tetrahydropyran-2-ol. Charlesworth E. H., Giesinger A.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 376—382 (англ.)

Исследованы р-ции 3-хлор-(**Ia**), 3-бром-(**Iб**) и 3,3-дихлор-(**Iв**)-тетрагидропиранолов-2. **Ia** и **б** (полученные гидролизом соответствующих дигалоидных производных р-ром соды) образуют в слабокислых или слабощел. водно-спирт. средах одинаковые, не содержащие галоидов производные: 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 133—134° (из сп.); 2,4-динитрофенилозазон (ДФО), т. пл. 242° (из ацетона); *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 146° (из CH_3OH); *п*-нитрофенилозазон, т. пл. 246° (из CH_3OH), и *п*-бензилфенилгидразон, т. пл. 74—75° (из CH_3OH), идентичные с соответствующими производными тетрагидрофурфурола. При р-ции (3 часа, 20°) **Ia** с эквимолярным кол-вом NaOH в водн. р-ре образуется растворимый в эфире тетрагидропирандиол-2,3 (**II**), извлекаемый абс. спиртом из упаренного при 35—40° слабо подкисленного р-ра. **II**, получаемый также при р-ции 2,3-дихлортетрагидропирана с 2 молями NaOH, представляет собой высококипящую жидкость, образует 3,5-динитробензоат, т. пл. 174°, и описанный ранее ДФО, т. пл. 242°. Если р-ция с NaOH проводится при 100°, то образуются продукты состава $C_{10}H_{16}O_4$; в одном случае извлечено хлороформом в-во, т. пл. 101—102°; в другом—выделено в-во, т. пл. 190°. **Iв**, т. пл. 88—89° (из сп.), получен нагреванием (10 час., 35—40°) 2, 3, 3-трихлортетрагидропирана (**III**) с р-ром 1 *экв* Na_2CO_3. **Iв** восстанавливает при нагревании фелингову жидкость, титруется р-ром NaOH, нейтрализуя 2 моля щелочи, и образует ДФО, т. пл. 242°. При нагревании **III** с 3 молями р-ра NaOH в течение 10 час. при 35—40° и последующем выпаривании слабо подкисленного р-ра при 20° из остатка извлекается абс. спиртом вязкая жидкость (**IV**), по-видимому, представляющая собой равновесную смесь 2-окситетрагидропиранона-3-ола-2 и α-кето-δ-оксивалериянового альдегида вместе с более сложными в-вами; **IV** восстанавливает фелингову жидкость, дает ДФО, т. пл. 242°, и окисляется щел. р-ром $KMnO_4$ при 20° в янтарную к-ту. Д. В.

74925. Конденсация салицилового альдегида с левулиновой кислотой в присутствии хлористого водорода. Кельш, Каммингс (Condensation of salicylaldehyde with levulinic acid in presence of hydrogen chloride, Koelsch C. F., Cummings R. W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 215—217 (англ.)

При р-ции салицилового альдегида (**I**) и левулиновой к-ты (**II**) в присутствии HCl получается хлорид 2-(*о*-оксистирил)-бензопириллийуксусной-3 к-ты (**III**), описанный ранее как лактон, содержащий 7-членный цикл (см. Ecker, Fellenberg, Ann., 1909, **364**, 1). Строение **III** подтверждается новыми аналитич. данными и физ. свойствами, в особенности его окраской; кроме того, метиловый эфир **II** (**IIa**) и **I** дают метиловый эфир **III** (**IIIa**), обладающий свойствами соли *о*-оксистирилпириллия и превращающийся с слабыми основаниями в метиловый эфир дибензоспиропирануксусной-3 к-ты (**IV**); УФ-спектры **IIIa** и **IV** почти идентичны. Р-цией **II** или **IIa** с 2-окси-1-нафтальдегидом (**V**) синтезированы бензоаналоги **III** и **IIIa**: хлорид 2-(2-окси-1-нафтилвинил)-нафтопириллийуксусной-3 к-ты (**VI**)

Cl^- —CH_2COOR, —$CH=CHC_6H_4OH$-*о*

III, IIIa

XI, XIa, XIб

III R = H, **IIIa** R = CH_3, **XI** R = CH_2COOCH_3, **IXa** R = CH_2COOH, **XIб** R = CH_3

и соответствующий метиловый эфир (**VIa**); последний действием нескольких капель NH_3 на его взвесь в ацетоне превращен в метиловый эфир динафтоспиро-2,2'-пиран-

уксусной-3 к-ты, т. пл. 191—192° (из сп.). С метилэтилкетоном (**VII**) **I** образует хлорид 2-(*о*-оксистирил)-3-метилбензопириллия (**VIII**), превращенный действием р-ра NH_4OH в 3-метилдибензоспиро-2,2′-пиран, т. пл. 82—83°. При кипячении **III**, **VIa**, **VIII** или метилового эфира хлорида 2-(2′-окси-5′-бромстрил)-6-бромбензопириллийуксусной-3 к-ты (**IX**), образующегося из 5-бромсалицилового альдегида (**X**) и **II** с CH_3OH, они образуют димеры; димерам, образующимся из **III** и **IIIa**, приписано строение (**XI**). **XI** при кипячении 3 час. с водно-спирт. р-ром NaOH гидролизуется в к-ту (**XIa**), т. пл. 210° (разл., из сп.), которая может быть вновь этерифицирована диазометаном в **XI**. ИК-спектр димера **VIII** (**XIб**) показывает наличие CH_3-группы и ароматич. эфирной связи и отсутствие OH- и CO-групп. При обработке димеров к-тами регенерируются исходные соли бензопириллия. Р-р 20 *г* **I** и 19 *г* **II** в 150 *мл* эфира насыщают при 0° сухим HCl, оставляют на 3 дня при 20° и отделяют **III**, выход 95°, т. пл. 200—202° (из CH_3COOH). Аналогично из 25,4 *г* **I** и 13,6 *г* **IIa** в 0,2 *л* эфира (4 дня при 20°) получают **IIIa**, выход 85%, т. кип. 75—80°, образующий в горячей CH_3COOH с $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ моногидрат феррихлорида (ФХ), т. пл. 183—185° (из CH_3COOH); после высушивания в течение нескольких недель при 20°, т. пл. 208—211°. Суспензию 2 *г* **IIIa** в эфире встряхивают с несколькими каплями р-ра NH_4OH и получают **IV**, т. пл. 80—81° (из CH_3OH). 0,5 *г* **III** или **IIIa** и 30 *мл* CH_2OH кипятят 5 час. и отделяют **XI**, выход 0,2 *г*, т. пл. 283—284°. В суспензию 4,5 *г* **XI** в 25 *мл* CH_3OH пропускают при 0° HCl, добавляют р-р 1,2 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 20 *мл* CH_3OH и получают ФХ **IIIa**, выход 2,3 *г*. Из 5,8 *г* **II** и 8,6 *г* **V** в 50 *мл* эфира (14 дней, 20°) получают моногидрат **VI**, выход 7,7 *г*, т. пл. 200—210° (из водн. CH_3COOH); из 6,5 *г* **IIa** и 8,6 *г* **V** в 50 *мл* эфира (4 дня, 20°) получают осадок (2,2 *г*), который растворением в CH_3COOH разделяют на **VIa**, т. пл. 203—205°, и ангидробисоксинафтальдегид, выход 0,25 *г*, т. пл. 241,5°, превращенный в 2,4-динитрофенилгидразон **V**, т. пл. 281—282°; димер **VI**, т. пл. 251—252° (из диоксана-CH_3OH). Из 6,1 *г* **I** и 3,6 *г* **VII** в 60 *мл* эфира (8 час., 20°) получают **VIII**, выход 7,7 *г*; ФХ, т. пл. 160—170° (из CH_3COOH); **XIб**, т. пл. 308—309° (из диоксана-CH_3OH или сп.-хлф.). Из 30 *г* **X** и 17 *г* **II** в 0,1 *л* эфира (24 часа, 20°) получают **IX**, выход 19,8 *г*; р-р 10 *г* **IX** в 50 *мл* CH_3OH, содержащий 1 *мл* H_2SO_4, кипятят 2 часа и получают димер **IX**, выход 1 *г*, т. пл. 280—281° (из диоксана-CH_3OH). Д. В.

74926. К химии 4-оксикумарина. Сообщение III. Новый метод синтеза 3-замещенных 4-оксикумарина. Ц и г л е р, Ю н е к (Zur Chemie des 4-Hydroxy-cumarins. III. Mitteilung: Eine neue Sunthese von in 3-Stellung substituierten 4-Hydroxy-cumarinen. Z i e g l e r E., J u n e k H.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 212—217 (нем.)

3-замещеные 4-оксикумарина (**I**), представляющие физиологич. интерес как антикоагулянты, получены термич. разложением α-замещ. дифенилового эфира малоновой к-ты (**II**) $(R'C_6H_4OCO)_2CHR$. Нагревают 1 час 2 ч. **II** (R = CH_3, R′ = H) при 300° и по охлаждении выделяют **I** (R = CH_3, R′ = H), выход 65%, т. пл. 226° (из лед. CH_3COOH). Аналогично синтезированы следующие **I** (указаны R, R′), выход в %, т. пл. в °C, время р-ции (в мин.): C_2H_5, H, 96, 154 (из водн. сп.), 90; *н*-C_3H_7, H, 93, 139 (из воды), 120; *изо*-C_3H_7, H, 73, 170 (из водн. сп.), 90; C_4H_9, H, 91, 157 (из разб. сп.), 120; *н*-C_5H_{11}, H, 81, 135, 60; *изо*-C_5H_{11}, H, 91, 122 (из водн. сп.), 90; C_6H_{13}, H, 80, 150 (из сп.), 60; C_6H_5, H, 98, 230 (из сп.), 35; $CH_2C_6H_5$, H, 97, 202 (из сп.), 30; $CH_2C_6H_5$, C_6H_5, 80, 196 (из лед. CH_3COOH), 45; $CH_2C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$, 82 203 (из сп.), 45. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 9789. Р. Ж.

74927. О новом способе синтеза хромонов и флавонов. М е н ц е р, Ш о п е н, М е р с ь е (Sur un nouveau mode de synthèse des chromones et des flavones. M e n t z e r Charles, C h o p i n Jean, M e r c i e r M a r c), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1034—1036 (франц.)

Показано, что при нагревании 30—100 час. в спирт. р-ре HCl 3-ацил-4-оксикумарина лактонное кольцо размыкается, происходит декарбоксилирование и в результате последующей циклизации образуются хромоны и флавоны. Таким способом получены: из 3-ацетил-4-оксикумарина 2-метилхромон, т. пл. 71°, из 3-пропионил-4-оксикумарина — 2-этилхромон, выход 47%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 248°; из 3-бензоил-4-оксикумарина—флавон, выход 72%, т. пл. 95° (из петр. эф.). А. Е.-С.

74928. Синтез третьего рацемата флавандиола-3,4. К у л к а р н и, Д ж о ш и (Synthesis of the third racemate of a flavan-3 : 4-diol. K u l k a r n i A. B., J o s h i C. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 6, 124 (англ.)

Описан синтез третьего рацемата 6-метил-4′-метоксифлавандиола-3,4 (**I**), выделенного в виде диацетата (**Ia**) и дибензоата (**Iб**). Синтез четвертого рацемата оказался безуспешным. 3-бром-6-метил-4′-метоксифлаванон (**II**), т. пл. 138°, полученный циклизацией дибромида 2′-ацетокси-5′-метил-4-метоксихалкона разб. CH_3COOH, восстановлен $LiAlH_4$ в 3-бром-6-метил-4′-метоксифлаванол-4 (**III**), т. пл. 200° (разл.); ацетат, т. пл. 182°, превращенный кипячением со смесью безводн. CH_3COOK и CH_3COOH в **Ia**, т. пл. 150°, полученный также взаимодействием **III** с диоксаном и щелочью (или со спирт. р-ром CH_3COOK) и последующим ацетилированием продукта; **Ia** гидролизован щелочью или $LiAlH_4$ в некристаллизующееся масло, бензоилированное в **Iб**, т. пл. 196—197°. Бромированием 6-метил-4′-метоксифлаванона, т. пл. 110°, получен изомер **II**, т. пл. 152° (разл.), восстановленный $LiAlH_4$ в изомер **III**, т. пл. 175°; ацетат, т. пл. 142°, из которого в описанных условиях не удалось получить определенных продуктов; но при действии спирт. р-ра CH_3COOH и последующем ацетилировании продукта получено в-во, т. пл. 165—166°, являющееся, вероятно, ацетатом 6-метил-4′-метоксифлавена-3. Д. В.

74929. Об одной цветной реакции флаванолов. П а ш е к о, Ш а д а н с о н (Sur une réaction colorée des flavanonols. P a c h e c o Henri, C h a d e n s o n M i c h e l e, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 12, 1621—1624 (франц.)

Описана цветная р-ция, специфич. для флаванонолов (**I**), позволяющая определять **I** с точностью до 0,001 *г*. 0,01 *г* **I** и 0,1 *г* сплавленного CH_3COONa в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в миним. кол-ве 50%-ной CH_3COOH, содержащей 20% конц. HCl, кипятят 1 час, выпаривают досуха, извлекают пигмент изоамиловым спиртом и хроматографируют на бумаге в р-ре CH_3COOH-вода-соляная к-та (30 : 10 : 3), причем каждое исследованное в-во дает отдельное пятно красного цвета. Из исследованных **I** только афзелехин не дает в описанных условиях окрашивания. Д. В.

74930. Синтез 6,8-диоксифлавона. Г а у а н, Р и о, М а к-Д ж н о л а, М а к-М а х о н, О'Ф а р р е л, О'К л е р и, Ф и л б и н, У и л е р (Synthesis of 6 : 8-dihydroxyflavone. G o w a n J. E., R i o g h S. P. M a c G i o l l a, M c M a h o n G. J., O'F a r r e l l B. R., O'C l e i r i g h S., P h i l b i n E. M., W h e e l e r T. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 51 1672—1673 (англ.)

Нагреванием этилового эфира бензоилуксусной к-ты с 2,4-диметоксифенолом (8 час., 280°) получен 6,8-диметоксифлавон, т. пл. 148—149° и 152—153° (диморфизм), превращенный в последний из оставшихся неизвестным диоксифлавон — 6,8-диоксифлавон, т. пл. 274° (разл.); диацетильное производное, т. пл. 196—197°. Д. В.

74931. Синтез 2-метил-5,7-диоксифлаванона. Котаке (Synthesis of 2-methyl 5,7-dihydroxyflavanone. Kotake Hiroshi), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1953, **C4**, № 2, 246—247 (англ.)

Конденсацией по Фриделю—Крафтсу флороглюцина (**I**) с β-метилкоричной к-той (**II**) синтезированы в-ва, которым по данным анализа приписано строение 2-метил-5,7-диоксифлаванона (**III**) и изомерных дифлаванонов (**IV**) и (**V**). К р-ру 3 *г* **I** и 10 *г* $AlCl_3$ в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ приливают по каплям при т-ре ниже т-ры кипения р-р 3,2 *г* **II** в $C_6H_5NO_2$, смесь оставляют на ночь в холодильнике, добавляют подкисленную HCl воду, отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$ и остаток извлекают кипящей водой; нерастворившееся в-во растворяют в спирте, отгоняют р-ритель, извлекают эфиром, р-р концентрируют и отделяют **IV**, т. пл. 196°: из маточного р-ра после выпаривания эфира извлекают CCl_4 **V**, т. пл. 191° (из сп.): водн. р-р концентрируют, продукт извлекают эфиром, хроматографируют в бензольном р-ре и вымывают ацетоном **III**, т. пл. 153—155° (из лигр.). Д. В.

74932. Синтез DL-сесамина. Фрейденберг, Фишер (Synthese des DL-Sesamins. Freudenberg Karl, Fischer Erich), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 1, 16 (нем.)

При восстановлении жидкой формы диэтилового эфира дипипероноилянтарной к-ты (**I**) с помощью $LiAlH_4$ получены два тетрола: (**IIа**), выход 8%, т. пл. 157°, и (**IIб**), выход 2%, т. пл. 186—187°; при восстановлении твердой формы **I**—(**IIв**), выход 15%, т. пл. 177—178°. **IIа** термич. дегидратацией переведен в DL-сесамин (**III**), т. пл. 126°, строение которого подтверждено ИК-спектром. Р. Ж.

74933. 1,2-диоксан. Криге, Мюллер (1,2-dioxan. Criegee Rudolf, Müller Gerhard), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 238—240 (нем.)

Взаимодействием *бис*-метансульфоната (**Iа**) бутандиола-1,4 (**I**) с H_2O_2 в р-ре CH_3OH синтезирован 1,2-диоксан (**II**). **II** растворяется в 20 ч. воды и смешивается с обычными органич. р-рителями; разб. щелочи или к-ты не действуют на **II**, а при нагревании разлагают его. Конц. щелочи и к-ты разлагают **II** на холоду. **II** в уксуснокислом р-ре окисляет HJ и восстанавливается над Pd/Al_2O_3 в **I**. К 9,9 *г* **I** и 22,8 *г* метансульфохлорида приливают (25—30°, 4 часа) 31,6 *г* пиридина, оставляют на несколько часов, смешивают со 150 *мл* 2 н. р-ра HCl и получают **Iа**, выход 90%, т. пл. 119° (из сп.). Смесь 29,6 *г* **Iа**, 60 *мл* CH_3OH, 60 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2 и 2 *г* $MgSO_4$ нейтрализуют при 60—70° (тимолблау) 20%-ным метанольным р-ром KOH, приливают 80 *мл* воды и извлекают CH_2Cl_2 **II**, т. кип. 61,5°/110 *мм*, 116—117°/760 *мм*, т. пл.— 40°, $n^{20}D$ 1,4262, d_4^{20} 1,009. Д. В.

74934. Исследование способов получения 3-замещенных тиофенов. Гроновиц (3-substituted thiophenes, A study in synthesis. Gronowitz Salo), Arkiv kemi, 1956, **8**, № 5, 441—448 (англ.)

Изучены 3 способа получения 3-замещ. тиофенов: А) бромированием боковой цепи 2-бром-3-метилтиофена (**I**); Б) хлорметилированием 2,5-дихлортиофена (**II**) и В) обменной р-цией 3-бромтиофена (**III**) с *н*-C_4H_9Li. Полученный по способу А 2-бром-3-тенилбромид (**IV**) более устойчив и менее токсичен, чем 3-тенилбромид, конденсирован в присутствии C_2H_5ONa с этиловым эфиром этантрикарбоновой-1, 2, 2 к-ты (**V**) в эфир 1-(2-бром-3-тенил)-этантрикарбоновой-1,2,2 к-ты (**VI**), из которого после гидролиза кипящим спирт. р-ром KOH и последующего декарбоксилирования при 145° получена 2-бром-3-тенилянтарная к-та, т. пл. 127—128° (из воды), дебромированная в 1 н. р-ре Na_2CO_3 5%-ной амальгамой Na (24 часа, 20°) в 3-тенилянтарную к-ту (**VII**), выход 84%, т. пл. 136° (из воды). По способу Б р-цией **II** с $ClCH_2OCH_3$ (**VIII**) в CS_2 получен 2,5-дихлор-3-тенилхлорид (**IX**), превращенный аналогично **IV** (декарбоксилирование в кипящей воде) в 2,5-дихлортенилянтарную-3 к-ту, выход 78%, т. пл. 105—106° (из петр. эф.-этилацетата), дехлорированную амальгамой Na в **VII**. По способу В р-цией *н*-C_4H_9Li с **III** и взаимодействием образующегося 3-тениллития (**X**) с $HCON(CH_3)_2$ (**XI**) синтезирован β-тиофенальдегид (**XII**); при взаимодействии же **X** с окисью этилена получен 2-(3-тиенил)-этанол (**XIII**). **XII** конденсирован с малоновым эфиром (**XIV**) в этиловый эфир 3-тенальмалоновой к-ты (**XV**), образующий с 2-молями KCN 2-(3-тиенил)-2-цианопропионовую к-ту, гидролизованную кипящей водой в тиенилянтарную-3 к-ту (**XVI**). К кипящему р-ру 0,25 моля **I** и 0,5 *г* перекиси бензоила (**XVII**) в 175 *мл* CCl_4 постепенно добавляют смесь 0,25 моля N-бромсукцинимида и 0,5 *г* **XVII**, р-р кипятят 3 часа, перегоняют и получают **IV**, выход 71%, т. кип. 88—90°/4 *мм*. К C_2H_5ONa (из 0,18 *г* Na и 175 *мл* сп.) добавляют 0,18 моля **V**, затем приливают по каплям 0,18 моля **IV**, кипятят 4 часа и получают **VI**, выход 82%, т. кип. 195—202°/4 *мм*. К р-ру 0,17 моля **II** и 0,2 моля **VIII** в 50 *мл* CS_2 добавляют по каплям при 0° 0,06 моля $SnCl_4$, смесь оставляют на 1 час при 0°, затем на 2 часа при 20°, смешивают с водой и из органич. слоя выделяют **IX**, выход 55%, т. кип. 107—110°/14 *мм*. К р-ру 0,6 моля **XI** в 0,2 *л* эфира приливают по каплям в атмосфере N_2 р-р **X**, полученный добавлением при —70° в атмосфере N_2 0,35 моля **III** в 0,1 *л* эфира к 0,4 моля *н*-C_4H_9Li в 250 *мл* эфира; оставляют на 12 час. и получают **XII**, выход 70%, т. кип. 86—87°/20 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 235—237°; фенилгидразон, т. пл. 137—138°. Аналогично из **X** (из 0,35 моля *н*-C_4H_9Li в 0,25 *л* эф. и 0,32 моля **III** в 0,1 *л* эф.) и 0,5 окиси этилена в 50 *мл* эфира (причем смесь оставляют на 4 часа при 20°, затем кипятят 2 часа и разлагают разб. HCl), получают **XIII**, выход 28%, т. кип. 110—111°/14 *мм*; фенилуретан, т. пл. 75,5—76,5. Смесь 0,24 моля **XII**, 0,24 моля **XIV**, 3,5 *мл* пиперидина, 0,7 *г* C_6H_5COOH и 140 *мл* C_6H_6 подвергают в течение 6 час. азеотропной перегонке и выделяют **XV**, выход 77%, т. кип. 148—150°/3 *мм*. К р-ру 0,07 моля **XV** в 0,3 *л* 95%-ного спирта добавляют в атмосфере N_2 0,14 моля KCN в 30 *мл* воды, кипятят 5 час. и получают **XVI**, выход 83%, т. пл. 172—173,5° (из воды). Д. В.

74935. О новом способе получения арилтиофенов. Шмитт, Сюке, Фаллар (Sur une nouvelle préparation d'arylthiofènes. Schmitt Josef, Suquet Michel, Fallard René), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 13, 1738—1740 (франц.)

Осуществлен синтез диарилтиофенов нагреванием α-этилстильбенов или 2,4-диарилбутенов с S при 250°. Этим путем из 1,2-фенил- или 1-фенил-2*п*-анизилбутена-1 (синтезированных действием C_2H_5MgBr на соответствующие дезоксибензоины) или из 2,4-дифенил- или 2-фенил-4-*п*-анизилбутена-2 (синтезированы из магнийгалоидметила и надлежащих арилпропиофенонов) получены тиофены, выделенные разгонкой продуктов р-ции при 0,5 *мм*; (указаны выход в % и т. пл. в °С): 2,3-дифенил-, 28, 83 (из сп.); 2-фенил-3*п*-анизил (**I**), 35, 68 (из сп.); 2,4-дифенил-, 55, 120—122 (из сп.), и 2 фенил-4*п*-анизил-, 69, 162 (из этилацетата) **I** деметилирован хлоргидратом пиридина при 200° в 2-фенил-3-*п*-оксифенилтиофен,

т. пл. 104—105° (из бзл.). Р-цией 4-фенацилдезоксибензоина 4-*n*-метил- или 4-*n*-метоксифенацилдезоксибензоина с C_2H_5MgBr получены поли-α-стильбены, также превращенные с выходами 10—13% в соответствующие 1-(3′-фенил-2′-тиенил)-, т. пл. 184—185° (из этилацетата); 1-(3′-*n*-толил-2′-тиенил)-, т. пл. 136—137° (из сп.), и 1-(3′-*n*-анизил-2′-тиенил)-, т. пл. 140—141° (из этилацетата)-4-(2′-фенил-3′-тиенил)-бензолы. 4-фенацил-4′-фенацетилдезоксибензоин не удалось аналогичной последовательностью р-ций превратить в соединение с 3 тиофеновыми циклами. Д. В.

74936. Некоторые производные тиофенальдегида-3. Ноблс (Some derivatives of 3-thenaldehyde. Nobles W. Lewis), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6675 (англ.)

Конденсацией тиофенальдегида-3 (**I**) с ацетоном (**II**) получен 4-(тиенил-3)-3-бутен-2-он (**III**). Установлено, что тиосемикарбазон **III** обладает более высокой антитуберкулезной активностью in vitro, чем тиосемикарбазон 4-(тиенил-2)-3-бутен-2-она, т. пл. 128—129° (из 50%-ного сп.). К смеси **I** (см. РЖХим, 1954, 25150), 0,75 моля **II** и 30 *мл* воды медленно добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (20—25°), через 2,5 часа подкисляют охлажд. разб. HCl, экстрагируют C_6H_6 и получают **III**, выход 63%, т. кип. 148—152°/20—24 *мм*, т. пл. 52—53°. Л. Л.

74937. Производные тиофена. VI. Синтез тиенилбутаноламинов. Хирао, Мидзунума, Хаяси. VII. Ацетиленовые спирты и их производные (XI. Синтез тиофена, Хирао, Хатта (チオフェン誘道體に關する研究．第6報．チエニルブタノールアミン類の合成.その1．平尾一郎，水沼清，林正樹．第7報．アセチレンアルコールとその誘導體に關する研究.第9報チオフェンの合成．平尾一郎，八出弘），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 1954, **74**, № 1, 105—106; № 5, 446—449 (япон.; рез. англ.)

Сообщение VI. Присоединением диметиламина к фенил- и тиенилпропенилкетону (**I**) получают β-диметиламинобутирофенон (**II**) и β-диметиламинобутиро-2-тиенон (**III**) соответственно. Присоединением к **II** и **III** 2-тиениллития получают 3-диметиламино-1-фенил-1-(2-тиенил)-бутанол-1 (**IV**), т. кип. 135—145°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 158—159°, и 3-диметиламино-1,1-ди-(2-тиенил)-бутанол-1 (**V**), выход 30%, т. пл. 196—198°, пикрат, т. пл. 141°. Из **III** и 2-пиридиллития получают 3-диметиламино-1-(2-тиенил)-1-(2-пиридил)-бутанол-1 (**VI**), т. кип. 135—140°/0,01—0,08 *мм*; дипикрат, т. пл. 165—166°. **I** получают из тиофена и CH_3-CH=CHCOCl с выходом 70,6%, т. кип. 111—112°/7 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 198—199°. **IV**, **V**, и **VI** обладают спазмолитич. активностью.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 1696. K. Kitsuta

Сообщение VII. Разработан метод синтеза тиофена (**VII**) на основе бутин-2-диола-1,4 (**VIII**) с общим выходом 27,8%. **VIII** гидрируют над скелетным Ni в CH_3OH (70°, 100—200 *ат*), получают бутандиол-1,4 (**IX**), выход 90%, т. кип. 230°, т. пл. 20°. Дегидрирование **IX** в паровой фазе над Al_2O_3 при 250° приводит к тетрагидрофурану (**X**), выход 80,2%; при дегидрировании **IX** над пемзой, пропитанной конц. H_2SO_4 (10 *г* пемзы, 2 *г* H_2SO_4), при 130—170° **X** образуется с выходом 91%. При пропускании **X** над Al_2O_3-Cr_2O_3 (77 : 23) (Юрьев Ю. К., Ж. общ. химии, 1951, **21**, 742) в токе H_2S при 300° образуется тиолан (**XI**), выход 93,6%; производное с $HgCl_2$, т. пл. 128—130°. Дегидрирование **XI** над Al_2O_3-Cr_2O_3 при 500° в токе H_2S приводит к **VII** с выходом 36%. При пропускании **IX** над Al_2O_3-Cr_2O_3 при 400° одновременно образуются **XI**, выход 32%, и **X**, выход 46,6% **VII** образуется также при пропускании **IX** или **X**, над Al_2O_3-Cr_2O_3 в токе H_2S при 50°, однако выходы **VII** невелики и составляют соответственно 9,4 и 7%. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 45885. Л. Я.

74938. О метильном расщеплении четвертичных оснований и солей с ненасыщенными алкилами. VI. Реакции бромистого 1,1-диметил-2-брометил-Δ³-пирролиния; 1,2-диметилпиррол. Лукеш, Плимль (O methylačnim štěpeni kvart.rnich zásad a soli s nenasycenými alkyly. VI. Reakce bromidu 1,1-dimethyl-2-brommethyl-Δ³-pyrrolinia; 1,2-dimethylpyrrol. Lukeš Rudolf, Pliml Jiři), Chem. listy, 1955, **49**, № 12, 1821—1825 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 632—637 (нем.; рез. русск.)

При р-ции бромгидрата *цис*-1-диметиламинопентадиена-2,4 (**I**) с бромом образуется дибромид, которому приписано строение бромгидрата *цис*-1-диметиламино-4,5-дибромпентена-2 (**II**). Строение **II** подтверждено образованием бромистого 1,1-диметил-2-бромметил-Δ³-пирролиния (**III**) при действии щелочи. При расщеплении гидрата окиси, полученного из **III**, образуется диметиламин (**IV**) и 1,2-диметилпиррол (**V**), наряду с ближе не исследованными полимерными в-вами. **II** образуется также при действии брома на р-р *цис*-1-диметиламинопентадиена-2,4 (**VI**) в $CHCl_3$. **I** в 40%-ной водн. HBr бромируют р-ром Br_2 в 40%-ной HBr при т-ре < 10°. Получен **II**, выход 96%, т. пл. 131—132°. Бромируют **VI** в $CHCl_3$ (~20°, неделя), выход **II** 25%. При действии NaOH в воде на **II** образуется осадок, который немедленно извлекают эфиром, из эфир. р-ра выделяют **III**, выход 60%, т. пл. 186° (из сп.): пикрат, т. пл. 160—162° (из воды). Действием Ag_2O на **III** приготовляют водн. р-р гидрата окиси, который перегоняют, дистиллат титруют HCl и обрабатывают обычным путем. Из нейтр. части выделяют **V**, т. кип. 140°, из кислого р-ра получают **IV**; *n*-толуолсульфамид, т. пл. 80°. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 57952. Jan Kovař

74939. Новый путь синтеза 1-арилпирролов. Хантресс, Лесли, Хирон (A new route to 1-aryl pyrroles. Huntress Ernest H., Lesslie Thomas E., Hearon William M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 419—423 (англ.)

При р-ции арилгидроксиламинов RC_6H_4NOH (**I**) с $CH_3OCOC{\equiv}CCOOCH_3$ (**II**) в зависимости от соотношения между **I** и **II** образуются разные аддукты. При соотношении 1 : 1 образуется аддукт (**III**), который легко распадается на исходные в-ва и представляет собой, вероятно, их непрочный молекулярный комплекс. При соотношении 1 : 2 образуется аддукт, имеющий, вероятно, строение $CH_3OCOC(OH)=C(COOCH_3)C(COOCH_3)=C(COOCH_3)NHC_6H_4R$ (**IV**) и одновременно — аддукт, имеющий, вероятно, строение $RC_6H_4NHC(COOCH_3)=C(OH)COOCH_3$ (**V**) или его таутомер. При действии конц. H_2SO_4, насыщ. NH_3 спирта или 1%-ного р-ра HCl в спирте **IV** превращается в тетраметиловый эфир 1-арилпиррол-2, 3, 4, 5-тетракарбоновой к-ты (**VI**). Декагбоксилированием полученной после гидролиза **VI** 1-арилпиррол-2, 3, 4, 5-тетракарбоновой к-ты (**VII**) синтезирован 1-арилпиррол (**VIII**). При нагревании **V** с р-ром HCl в CH_3OH образуется монометиловый эфир N-замещ. индол-2,3-дикарбоновой к-ты (**IX**). В смесь 10 *г* *n*-$NO_2C_6H_4COOCH_3$, 5 *г* NH_4Cl, 100 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды вносят при размешивании за 15 мин. 15 *г* Zn-пыли, фильтруют, прибавляют к фильтрату 200 *мл* ледяной воды, осадок экстрагируют 150 *мл* горячего C_6H_6; получают **I** (R=$COOCH_3$), выход 75%, т. пл. 120,9—121,9° (из бзл.). К 9 *г* **II** в 30 *мл* сухого эфира при т-ре < 10° прибавляют 7 *г* **I** (R=H) (**Ia**) и выдерживают 70 час при 5°; получают **III**, выход 65%, т. пл. 86,1—86,6° (из смеси эф.-CH_3OH). К кипящему р-ру 71 *г* **II** в 50 *мл* C_6H_6 за 15 мин. прибавляют р-р 27,2 *г* **Ia**, после окончания экзотермич. р-ции кипятят 30 мин., упаривают до 100 *мл*, оставляют на ~12 час, фильтруют, получают **IV** (R=H) (**IVa**), выход 37%, т. пл. 152,6—153,2°. Аналогично получены другие **IV** (приведены R, выход в %, т. пл. в °C): *м*-CH_3, 35, 160,5—160,9 (из CH_3OH); *n*-CH_3 (**IVб**), 51,5, 174,6—175,1 (из CH_3OH); *o*-Cl, 40, 177—177,5 (из CH_3OH); *n*-Cl, 28, 189,4—189,9 (из разб. CH_3OH: 1 : 1); *n*-NO_2, 61, 185,3—185,8 (из CH_3OH); *n*-CH_3COO, 53, 195,9—196,5 (из CH_3OH) и **IV**, где радикал при NH=2, 4, 6-$(CH_3)_3C_6H_2$, выход

20%, т. пл. 203,8—204,8° (из разб. CH_3OH). При использовании разных р-рителей получены (для **IVб**) следующие выходы в %: толуол 34, CH_3OH 19, лигроин 35, $CHCl_3$ 37, ксилол 28, бензол 39. **IVa** получен также при кипячении **III** в CH_3OH (выход 44%), при кипячении **III** с второй молекулой **II** (выход 50%) и при взаимодействии анилина, диметилового эфира щавелевобромуксусной к-ты и диметилового эфира щавелевоуксусной к-ты (выход 11%). В 25 *мл* холодной конц. H_2SO_4 растворяют 6,4 *г* **IVa**, выливают в 100 *мл* холодной воды, собирают осадок, растворяют в миним. кол-ве разб. (1 : 1) CH_3OH, получают **VI** (арил = C_6H_5) (**VIa**), выход 99%, т. пл. 116,3—116,8° (из смеси вода-CH_3OH; 1 : 1). При попытке дегидратировать **IVa** отгонкой воды с C_6H_6 или кипячением с $(CH_3CO)_2O$ исходный продукт получен неизменным. Аналогично **VIa** получены другие **VI** (приведены арил, выход в %, т. пл. в °С, из смеси вода-CH_3OH): *м*-$CH_3C_6H_4$, 86, 136,9—137,3; *n*-$CH_3C_6H_4$ (**VIб**), 86, 121,6—122,1; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, 75, 119,6—120; *o*-ClC_6H_4, —, 102,5—103,2; *n*-ClC_6H_4, —, 106,5—107; *n*-$NO_2C_6H_4$ (**VIв**), —, 137,6—138; *n*-CH_3COO, 90, 165,5—166. **VIв** получен также прямым нитрованием **VIa** смесью конц. H_2SO_4 и конц. HNO_3 при ~ 20°, в течение 3 час., выход 63%. При омылении **VIa** получен **VII** (арил=C_6H_5) (**VIIa**), т. пл.>200° (разл.) и ее монокалиевая соль, т. разл. > 200°; из **VIб** получены монокалиевая и тетракалиевая соли **VII** (арил—*n*-$CH_3C_6H_4$). 1,9 *г* **VIIa** нагревают в небольшой пробирке до 210°, соединяют отводную трубку с насосом и поднимают т-ру до 230°; на охлаждаемой части отводной трубки собирают сублимат **VIII** (арил=C_6H_5), т. пл. 57,5—58°. Смесь 7,1 *г* **X** и 5 *г* Cu-порошка нагревают до 250—310°; получают сублимат **VIII** (арил=*n*-$CH_3C_6H_4$), т. пл. 81,4—82,1°. Фильтрат и промывной эфир от **IV** (см. выше) подкисляют 20 *мл* конц. HCl, упаривают наполовину, оставляют на ~ 12 час., отделяют осадок, фильтрат снова подкисляют 10 *мл* конц. HCl; получают **IX** (N-H) (**IXa**), общий выход 46%, т. пл. 254,3—255,1° (из диоксана); из **IXa** и CH_2N_2 получен соответствующий диметиловый эфир, т. пл. 112—112,5°. Аналогично получен **IX** (N—CH_3) (**IXб**), выход 36%, т. пл. 246—247°, и из **IXб** с CH_2N_2 соответствующий диметиловый эфир, выход 93%, т. пл. 130,3—130,8°. А. Т.

74940. 3,5-дихлоранилин в зандмейеровском синтезе изатина. 4,6-дихлорантраниловая кислота. Ш и б л и, Мак-Налти (3,5-dichloroaniline in Sandmeyers isatin synthesis. 4,6-dichloroanthranilic acid. S h e i b l e y F. E., M c N u l t y J. S.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 171—173 (англ.)

Описано получение 4,6-дихлорантраниловой к-ты (**I**) окислением 4,6-дихлоризатина (**II**) щел. р-ром H_2O_2; строение **I** подтверждено дезаминированием в 2,4-дихлорбензойную к-ту, т. пл. 163,5—165° (из бзл.), и термич. декарбоксилированием в 3,5-дихлоранилин; в одном опыте (при подкислении реакционной смеси разб. р-ром HCl) получена также растворяющаяся в баритовой воде трихлорантраниловая к-та, разлагающаяся при 171—176°. При повторении модифицированного зандмейеровского синтеза α-изонитрозо-3,5-дихлорацетанилида (**III**) путем нагревания 3,5-дихлоранилина (**IV**) в водн. р-ре хлоралгидрата (**V**) $NH_2OH \cdot HCl$, Na_2SO_4 и HCl отмечено образование в незначительном кол-ве побочного N, N′-*бис*-(3,5-дихлорфенил)-изонитрозоацетамидина (**VI**), циклизованного горячей конц. H_2SO_4 в α-анил (**VIIa**) 4, 6, 3′, 5′-тетрахлоризатина (**VII**), гидролизующийся спирт. р-ром HCl в **II** и **IV**. При восстановлении **VIIa** H_2SO_4 в кислом р-ре получен синий краситель, вероятно, имеющий строение 4,4′, 6,6′-тетрахлориндиго. Сплавлением 0,13 *г* **II** и 0,117 *г* **IV** синтезирован изомерный **VIIa** β-анил **VII**, выход 84%, т. пл. 311,5° (испр., из $C_6H_5NO_2$). К 10 *г* **IV** в 50 *мл* воды и 12 *мл* конц. HCl приливают 66 *г* Na_2SO_4 и 10,5 *г* **V** в 224 *мл* воды, затем 13 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 60 *мл* воды, нагревают 2,5 часа при 100°, оставляют на ~ 12 час., продукт размешивают в 750 *мл* 1%-ного р-ра NaOH, отделяют **VI**, выход 14%, т. пл. 191° (испр., из бзл., и разб. сп.), фильтрат подкисляют HCl и получают **III**, выход 75%, т. пл. 197° (испр., разл., из разб. сп.). К 70 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют (30 мин. 90—95°) 20,2 *г* **III**, нагревают 10 мин. при 105°, охлаждают до 30°, выливают в 0,4 *л* воды и получают **II**, выход 98,8%, т. пл. 260,5—261° (испр., из сп.). К охлаждаемой взвеси 21,3 *г* **II** в р-ре 21,5 *г* NaOH в 130 *мл* воды постепенно приливают 130 *мл* 3%-ного р-ра H_2O_2, через 30 мин. добавляют 172 *мл* 5 н. р-ра H_2SO_4, продукт растворяют в 0,5 *л* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$, подкисляют и получают **I**, выход 83,2%, т. пл. 178—178,5° (испр., разл., из бзл.). Р-р 0,5 *г* **VI** в 25 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают до 100°, охлаждают, выливают в 0,5 *л* воды и получают **VIIa**, выход 82%, т. пл. 285,5—286° (испр., из бзл.). Р-р 0,1 *г* **VIIa** в 5 *мл* спирта, содержащего 5 капель конц. HCl, выпаривают досуха, остаток смешивают с р-ром NaOH, отделяют **IV**, выход 66%, и из р-ра выделяют **II**, выход 93%. Д. В.

74941. Разделение изомерных изатинов. С а д л е р (Separation of isomeric isatins. S a d l e r P. W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 169—170 (англ.)

Получасовым кипячением в 90—95%-ной H_2SO_4 метазамещ. изонитрозоацетанилиды (**I**) образуют смесь 4- и 6-замещ. изатинов (**II**). С целью выяснения влияния заместителей **I** на колич. соотношение образующихся изомеров **II** синтезированы следующие **I** (приведены мета-заместители, время кипячения в мин., выход в %, т. пл. в °С): Cl, 0, 40, 146; Br, 15, 55, 165; F, 0, 87, 175; J, 0, 74, 157; CF_3, 30, 83, 140; CH_3, 0, 90, 145; CH_3O, 0, 42, 172; NO_2, 0, 48, 168. Из **I** синтезированы **II** (приведен заместитель, выход в %, т. пл. в °С): 4-Cl, 33, 256 (из CH_3COOH); 6-Cl, 35, 263 (из CH_3COOH); 4-Br, 46, 267 (из CH_3COOH); 6-Br, 29,3, 270 (из CH_3COOH); 4-J, 44,7, 260 (из CH_3COOH); 6-J, 14, 7, 274 (из CH_3COOH); 4-F, следы, 212 (из сп.); 6-F, 69, 3,197 (из CH_3COOH); 4-CF_3, 17,0, 224 (из CH_3COOH); 6-CF_3, 0, —, —; 4-CH_3, 16,3, 193 (из сп.), 6-CH_3, 140, 0, 189 (из сп.); 4-CH_3O, 0, —, —, 6-CH_3O, 23,0, 230 (из сп.). *м*-NO_2 замещ. **I** не образует **II**. При окислении 11 *г* 4-J_2, замещ. **II** в 80 *мл* 1 н. NaOH и 10 *мл* H_2O_2 получают 6-иодантраниловую к-ту, выход 7,3 *г*, т. пл. 149° (из воды). Т. К.

74942. Реакции производных гидразина. II. Синтез 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидрокарбазола. К о с т А. Н., Г р а н д б е р г И. И. Ж. общ. химии, 1956, **26** № 2, 565—568

Исследованы превращения азина циклогексанона (**I**) под действием кислотных агентов. Установлено, что в присутствии следов $ZnCl_2$ **I** превращается в 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидрокарбазол (**II**). Азины ацетона, масляного, изовалерианового альдегидов, циклопентанона, бутирона и ацетофенона подобному превращению не подвергаются. В присутствии $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ (**IIa**) или $C_9H_7N \cdot HCl$ (**IIб**) основным продуктом р-ции является 1-циклогексилциклогексен (**III**). Применение кислого алюмосиликатного катализатора дает **III** и в-во неизвестного состава. Механизм образования **III** в присутствии **IIa** включает в себя перегруппировку **I** в 3,4-тетраметилен-5,5-пентаметиленпиразолин (**IV**), который превращается в 1,1-пентаметиленбицикло-(0, 1, 4)-гептан (**V**) и далее в **III**. В целях ослабления конкурирующего процесса, приводящего к **IV**, **I** подвергают действию CH_3COCl в безводн. диоксане (**VI**); выход N-ацетил-**II** (**VII**) повышен таким путем до 82%. В аналогичных условиях превращение **IV** в **II** не происходит. Попытка использования $HCONH_2$ для превращения **I** в **II** привела только к **IV**. Смесь 44,2 *г* **I**, 6 *г* стеклянной ваты и 0,15 *г* безводн. $ZnCl_2$ нагревают 4 часа при 220—230°, получают **II**, выход 79,3%, т. кип. 154—160°/10 *мм*, 161,5—162,5°/13 *мм*, т. пл. 96°; легко окисляется на воздухе; **VII**, т. пл. 71° (из 75%-ного сп.). К р-ру 19,2 *г* **I** в 50 *мл* **VI** при кипячении прибавляют по каплям 11,8 *г* CH_3COCl, кипятят 30 мин., выливают в ледяную воду, получают **VII**, выход 82,5%. Смесь, 19,2 *г* **I** и 5 *г*

$HCONH_2$ нагревают 3 часа при 160—190°, перегоняют и фракцию 144—203°/10 *мм* оставляют при —5° на 25—30 дней для кристаллизации, получают N-формил-**IV**, выход 37,4%, т. пл. 74° (из 50%-ного CH_3OH). При кипячении маточного р-ра с конц. HCl в течение 0,5 часа получают **IV**, выход 47,4%, т. кип. 161—169°/16—18 *мм*, т. пл. 63°. Смесь 38,4 *г* **I** и 25,8 *г* **IIа** нагревают при 120—140°, разбавляют втрое эфиром, осадок отделяют, растворяют в CH_3OH, прибавляют эфир, фильтрат упаривают и подщелачивают, получают **IV**, выход 14,1 *г*; N-фенилкарбамидное производное, т. пл. 122° (из сп.). Из эфирного слоя выделяют 2,9 *г* **II**. Смесь 38,4 *г* **I** и 2 *г* **IIа** нагревают 3 часа при 210—230°, получают **II**, выход 19,7%, и **III**, выход 61%, т. кип. 235,5—236,5°/746,3 *мм*, $n^{20}D$ 1.4949, d_4^{20} 0,9075. В аналогичном опыте с **IIб** получают **II**, выход 40,7%, и **III**, выход 44,6%. Из 19,2 *г* **I** с 2 *г* кислого алюмосиликатного катализатора получают **III**, выход 39%. В 16,4 *г* **IV** при кипячении 3 часа барботируют NH_3, получают **V**, выход 50,7%, т. кип. 230,6°/733,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960, d_4^{20} 0,9320. Смесь 8,2 *г* **V** и 0,5 *г* **IIа** кипятят 5 час., промывают 5%-ной H_2SO_4; получают **III**, выход 95,4%. При кипячении **V** с $ZnCl_2$ (8 час.) наблюдается заметное осмоление. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 22379. Ю. В.

74943. Синтезы органических флуоресцирующих соединений. XXIII. Синтез 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфоновой-4,4 кислоты и ее флуоресценция. Й о с и д а, О д а (有機螢光物質の合成に關する研究.第23報. 9-カルボキシメチル 3,6 ジア ミノカルバゾールジスルホン酸の 合成並にその螢光.吉田善一, 小 田良平), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56** № 4, 261—263 (япон.)

Предыдущее изучение показало, что флуоресценция 3,6-диаминокарбазолдисульфоновой-4,4 к-ты (**I**) постепенно исчезает при действии света, так как **I** окисляется и сенсибилизируется. Для улучшения в-в типа **I** синтезирована 9-карбоксиметил-3,6-диаминокарбазолдисульфоновая-4,4 к-та (**II**). 0,28 моля 3,6-динитрокарбазолдисульфоновой-4,4 к-ты обрабатывают 0,42 моля CH_2O, 0,45 моля $NaHSO_3$ и 0,42 моля KCN в водн. р-ре, получают 9-карбоксиметил-3,6-динитрокарбазолдисульфоновую-4,4 к-ту (**III**), выход 79,5%. **III** гидрируют над Fe-порошком в CH_3COOH, 2 часа при 95—97°, получают **II**, выход 75%. **II** в водн. р-ре при pH 2,2-1,2 обладает сильной и стабильной голубовато-зеленой флуоресценцией. Сообщение XXII см. РЖХим, 1956, 50780

Chem. Abstrs, 1954, **48** № 18, 10748. Katsuya Inouye

74944. Синтез 4-(2′-пиперидил)-бутандиола-1,2 и некоторых N-замещенных производных; разложение этих диолов посредством тетраацетата свинца. **В и б а у т, Х и р ш е л ь** (Sunthesis of 4(2′-piperidyl)butanediol-1,2 and of some nitrogen-substituted derivatives; the degradation of these diols by means of lead tetraacetate. W i b a u t J. P, H i r s c h e l M. I.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 3, 225—236 (англ.)

Синтезированы 4-(2′-пиперидил)-бутандиол-1,2 (**I**) и его N-бензоильное (**Iа**), N-ацетильное (**Iб**) и N-карбэтоксильное (**Iв**) производные. **Iа—в** действием $(CH_3COO)_4Pb$ превращены в соответствующие производные (**IIа—в**) β-(2-пиперидил)-пропионового альдегида (**II**). **I** при аналогичной р-ции разлагается на формальдегид и крайне нестойкий **II**, который не удалось получить в чистом виде; при попытке выделения *п*-нитрофенилгидразона, хлоргидрата или бромгидрата **II** образуются быстро осмоляющиеся в-ва; только с *d*-винной к-той получен продукт, соответствующий по составу тартрату **II**, восстанавливающий на холоду аммиачный р-р Ag_2O и также осмоляющийся при нагревании. Для получения **I** р-цией α-пиколин-Li (**III**) с 4-бромметил-2,2-диметил-1,3-диоксаном (**IV**) синтезирован 1,2-изопропилиденкеталь-4-(α-пиридил)-бутандиол-1,2 (**V**), гидролизованный кипячением 15 мин. с 1 н. H_2SO_4 в 4-(α-пиридил)-бутандиол-1,2, выход 80%, т. кип. 154°/0,1 *мм*, т. пл. 52,5° (из эф.); меркурихлорид, т. пл. 115° (из сп.), гидрирован в спирте над скелетным Ni при 125° и 130 *ат* в **I**, выход 87%, т. кип. 162°/1 *мм*, т. пл. 72,5 (из эф.). **I** получен также гидролизом 1,2-изопропилиденкеталь-4-(α-пиперидил)-бутандиола-1,2 (**VI**), т. кип. 101,5°/0.8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4664, синтезированного с 94%-ным выходом гидрированием 0,34 моля **V** в 150 *мл* спирта над 7 *г* скелетного Ni при 125° и 120 *ат*. **Iа—в** получены гидролизом горячим 1 н. H_2SO_4N-бензоильного (**VIа**), N-ацетильного (**VIб**) и N-карбоэтоксильного (**VIв**) производных **VI**, синтезированных взаимодействием последнего с хлорангидридами соответствующих к-т в присутствии р-ра NaOH. **Iа, б** представляют собой разлагающиеся при перегонке жидкости. **Iв** перегоняется без разложения при 167°/0.7 *мм*. К р-ру **III** (из 0,5 моля α-пиколина, 0,5 моля C_6H_5Br и 1 *г-атом* Li) в 0,4 *л* эфира добавляют в течение 30 мин. 0,5 моля **IV**, смесь кипятят 1 час, приливают 0,1 *л* воды, продукт р-ции (выход 28—31%) превращают в меркурихлорид, т. пл. 127° (из сп.); разложением которого Na_2S получают **V**. т. кип. 103°/0,1 *мм* $n^{20}D$ 1,4942. К р-ру 0,025 моля **VI** в 10 *мл* ацетона постепенно добавляют при 0° 2,9 *г* C_6H_5COCl и 50 *мл* 30%-ного р-ра NaOH и получают **VIа**, выход 96%, т. кип. 184—188°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5291; аналогично из 13,5 *мл* CH_3COCl и 0,027 моля **VI** получают **VIб**, выход 83%, т. кип. 149°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4844; из 0,024 моля **VI** и 7 *г* C_2H_5COCl — **VIв**, выход 85%, т. кип. 136°/0, 25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4690. 3.82 *г* **Iа**, 10 *мл* C_6H_6 и 7 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ нагревают при 45°, продукт извлекают C_6H_6 и получают **IIа**. К 3,63 *г* **I** в 50%-ной CH_3COOH добавляют $(CH_3COO)_4Pb$, по окончании р-ции отделяют осадок, фильтрат подщелачивают и извлекают эфиром **IIв**, выход 84%, т. кип. 119°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4769; аналогично получают **IIб**, выход 50%, т. кип. 132°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4960 (см. Spielman M. A. и др., J. Organ. Chem., 1941, **6**, 780). Д. В.

74945. Спазмолитики. II. Производные N-замещенных-3-пиперидолов. **Б и л, С п е р е н г е л е р, Л е й с е р, Х о р н е р, Д р ю к к е р, Ф р и д м а н** (Antispasmodics. II. Derivatives of N-substituted-3-piperidols. B i e l J o h n H., S p r e n g e l e r E d w i n P., L e i s e r H e l e n A., H o r n e r J a c k, D r u k k e r A l e x a n d e r, F r i e d m a n H a r r i s L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2250—2256 (англ.)

Изучалась химия и фармакология 4 типов производных 3-окси- (или 3-меркапто)-пиперидина: замещ. уксусных эфиров $CH_2N(R')CH_2CH_2CH_2CHOCOR$ (**I**); дизамещ. карбаматов $CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2CHOCONRR'$ (**II**); бензгидриловых эфиров $CH_2N(R)CH_2CH_2CH_2CHXCH(C_6H_5)_2$ (**III**, X=O или S); эфиров *п*-аминобензойной к-ты (**IV**), а также N-метил-3-пиперидилдифенилметилпроизводных $CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2CHC(C_6H_5)_2CONH_2$ (**V**). Исходная фенил-2-тиенилгликолевая к-та получена по ранее описанному методу для фенил-3-тиенилгликолевой к-ты (РЖХим, 1954, 19807). Синтез **I** выполнен тремя методами. Метод А. Обработкой метилового эфира к-т аминоспиртом в присутствии CH_3ONa и *н*-C_7H_{16} путем р-ции эфирного обмена (Feldkamp R. F., 1952, **74**, 3834). Метод Б. Обработкой хлорангидрида к-ты соответствующим 3-окси-(или маркапто)-пиперидином в присутствии триэтиламина (**VI**) в C_6H_6. Метод В. Р-цией свободной к-ты с N-замещ. 3-хлорпиперидинами в *изо*-C_3H_7OH (**VII**). Получены следующие **I** (перечисляются *R*, *R′*, т. кип. в °С/*мм*, соль, т. пл. в °С): $(C_6H_5)_2CH$, C_2H_5. —, HCl, —; $(C_6H_5)_2CH$, CH_3, —, HCl, —; $(C_6H_5)_2CH$, $CH(CH_3)_2$, 180—184/0,55, HCl, 134—136; $(C_6H_5)_2CH$, $CH(CH_3)CH_2C_6H_5$, —, HCl, 161—162; $(C_6H_5)_2CH$, C_2H_5, —, CH_3Br, —;

$(C_6H_5)_2CH$, н-C_4H_9, 188—191/0,10, CH_3Br, 143—145; $(C_6H_5)(C_6H_{11})CH$, C_2H_5, —, HCl —; $(C_6H_5)(C_5H_9)CH$, C_2H_5, 154—178/0,04, HCl, 181—183; $(C_6H_5)_2COH$, CH_3, 198—199/0,20, HCl, 221—223; $(C_6H_5)_2COH$, н-C_4H_9, —, HCl, —; $(C_6H_5)_2COH$, CH_3, —, CH_3Br, 234—236; $(C_6H_5)_2COH$, н-C_4H_9, —, CH_3Br, 144—146; $(C_6H_5)(C_6H_{11})$-COH, C_2H_5, 166—167/0,05, HCl, 215—217; $(C_6H_5)(C_5H_9)$-COH, C_2H_5, 201/0,40, HCl, 205—207; (C_6H_5)(н-C_3H_7)COH, C_2H_5, 150/0,10, HCl, 166—167; $(C_6H_5)(C_4H_3S)COH$, C_2H_5, —, HCl, 181—182; $(C_6H_5)(C_4H_3S)COH$, CH_3, —, HCl, (**Ia**), 227—228; $(C_6H_5)CH(CH_2OH)$, CH_3, 160—168/0,10, H_2SO_4, 75 (разл.); $(C_6H_{11})(C_6H_{10})$, C_2H_5, 151—161/0,10, HCl, 184—185; (C_5H_9)(н-C_3H_7)CH, C_2H_5, 118—120/0,03, HCl, 116—118; *n*-$H_2NC_6H_4$, C_2H_5, —, HCl, 120 (разл.); *n*-$H_2NC_6H_4$, CH_3, —, HCl, 126 (разл.); CH_3, CH_3, —, CH_3J, 171—172. Получен также дифенилтиоацетат-1-этил-3-пиперидола, хлоргидрат (**Iб**), т. пл. 126—128°. **II** получены: 1) При взаимодействии ариламинов с $NaNH_2$ (**VIII**) в толуоле (**IX**) и конденсацией полученной Na-соли с метилхлоркарбонатом (**X**) и последующей р-цией эфирного обмена метилкарбамата с N-метил-3-оксипиперидином (**XI**). 2) Обработкой дизамещ. карбамилхлоридов **XI** в кипящем пиридине (**XII**). Получены следующие **II** (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*, соль, т. пл. в °С) C_6H_5, C_6H_5, 190—192/0,15, HCl, 215—216; C_6H_5; C_6H_5,—, CH_3Br, 273—274; C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, 169—171/0,025, CH_3Br, 123—124; CH_3, CH_3, 101—103/3, HCl, 198—199; CH_3, CH_3, (**IIa**), CH_3Br, 205—206; н-C_4H_9, н-C_4H_9, 111—112/1, CH_3J, 103—104. Синтез **III** может быть выполнен либо обработкой Na-соли аминоспирта бензгидрилбромидом (**XIII**), или лучше добавлением бензгидрилхлорида (**XIV**) к кипящему р-ру аминоспирта в **IX**. **III** (X=S) получены при взаимодействии хлористого бензгидрилизотиоурония с N-алкил-3-хлорпиперидинами в абс. спирте (Пат. США, 1949, 2483436). Получены следующие **III** (перечисляются R, X, т. кип. в °С, соль, т. пл. в °С): CH_3, O, 160—161/0,11, HCl, 70 (разл.); C_2H_5, S, —, HCl, 145—146; CH_3, O, —, CH_3Br, 186—187; C_2H_5, S, —, CH_3Br, 158—161. **IV** синтезированы через эфиры *n*-нитробензойной к-ты с последующим каталитич. восстановлением до эфиров *n*-аминобензойной к-ты. С целью получения **V** приведена р-ция дифенилацетонитрила (**XV**) с N-метил-3-хлорпиперидином (**XVI**) в присутствии **VIII** в **IX**. Вероятно, при этом получается смесь изомерных 3-пиперидилфенилацетонитрила и 2-пирролидилметилдифенилацетонитрила, выделенных в виде бромметилатов. При гидролизе этих нитрилов образуются **V** и 2-пирролидилметилдифенилацетамид соответственно. Некоторые **I** проявляют спазмолитич. активность, особенно **Ia** (в два раза больше атропина), **II** в зависимости от типа заместителя либо подавляют, либо вызывают ацетилхолиновые спазмы, **III** являются активными спазмолитич. агентами, их бромметилаты увеличивают активность в 10 раз. **IV** — местные анестетики, равные по силе «прокаину», **V** — умеренные спазмолитики. Смесь 21,2 *г* бензальдегида, 22,4 *г* тиофен-α-альдегида, 100 *мл* абс. спирта, 20 *г* KCN в 40 *мл* воды кипятят 1,5 часа, добавляют 250 *мл* 50%-ного спирта, при охлаждении получают 2-тиенил-α-фенил-α′-оксиметилкетон, выход 50%, т. пл. 132—134°. Смесь 10,6 *г* кетона, 0,1 *г* $Cu(CH_3COO)_2$, 5 *г* NH_4NO_3 и 35 *мл* 80%-ной CH_3COOH кипятят 1,5 часа, охлаждают твердым CO_2 в ацетоне и получают бенз-2-тенил ($C_6H_5COCOC_4H_3S$), выход 93%, т. пл. 59—60°, который (15 *г*) при нагревании 10 мин. с 15 *г* KOH в 30 *мл* воды и 30 *мл* спирта дает $(C_6H_5)(C_4H_3S)C(OH)COOH$, выход 41%, т. пл. 127—129°. Метод Б. К 0,050 моля н-бутил-3-оксипиперидина и 0,060 моля **VI** в 50 *мм* C_6H_6 добавляют р-р 0,050 моля дифенилацетилхлорида в 50 *мл* C_6H_6 (< 70°) и поддерживают эту т-ру еще 2 часа. Хлоргидрат (ХГ) **VI** отфильтровывают и выделяют **I** (R=$(C_6H_5)_2CH$, R′=н-C_4H_9), выход 88%; бромметилат (БМ) (CH_3Br в **VII**), выход 75%. Метод В. Смесь 0,13 моля фенилциклогексилгликолевой к-ты, 0,17 моля N-этил-3-хлорпиперидина (**XVII**) и 70 *мл* безводн. **VII** кипятят 20 час. и после обычной обработки получают **I**. (R=$(C_6H_5)(C_6H_{11})COH$, R′=C_2H_5), выход 53%; ХГ (ацетон и эфирн. HCl) выход 94%. Метод 1. Смесь 0,30 моля диметилкарбамилхлорида, 0,30 моля **XI** в 100 *мл* сухого **XII** кипятят 3 часа, выливают в 700 *мл* воды, осаждают добавлением твердого NaOH и экстрагируют эфиром, получают **IIa**, выход 80%, т. кип. 101—103°/3 *мм*; БМ, выход 97%, т. пл. 205—206°. Хлорбензилат (бензилхлорид в ацетоне, 21 день при ~ 20°), выход 42%, т. пл. 199—201°. Метод 2. К 0,28 моля **VIII** в 75 *мл* безводн. **IX** добавляют 0,20 моля бензиланилина в 40 *мл* безводн. **IX**, кипятят 3 часа, добавляют 0,20 моля **X** в 40 *мл* **IX**, кипятят 4 часа, получают метил-N-фенил-N-фенил-N-бензилкарбамат (**XVIII**), выход 76%, т. кип. 132—133°/0,035 *мм*. К 0,167 моля **XI** в 600 *мл* н-C_7H_{16} добавляют 0,167 моля **XVIII**. Смесь нагревают до кипения и добавляют 1,3 *г* CH_3ONa. По окончании отгонки CH_3OH массу концентрируют до 0,5 начального объема, добавляют эфир и из фильтрата выделяют **II** (R=C_6H_5, R′=$C_6H_5CH_2$), выход 36%. Смесь 0,20 моля **XIV** и 0,40 моля **XI** в 100 *мл* **IX** кипятят 24 часа и получают **III** (R=CH_3, X = 0), выход 66%, т. кип. 140—147°/0,08 *мм*; БМ, выход 87%. К 0,20 моля **XI** в 150 *мл* **VII** медленно добавляют 0,20 моля *n*-нитробензоилхлорида, кипятят 3 часа, получают ХГ N-метил-3-пиперидил-*n*-нитробензоата (**XIX**), выход 53%, т. пл. 218—219° (из сп.). Спирт. р-р, содержаший 15 *г* **XIX**, восстанавливают в присутствии 3 *г* 10%-ного Pd/C (~ 20°, 4,2 *ат*), получают ХГ N-метил-3-пиперидил-*n*-аминобензоата, выход 96%, т. пл. 126° (разл.; из абс. эф.). Смесь 0,90 моля **XVII** и 0,90 моля CH_3COSH в 500 *мл* безводн. **VII** нагревают 15 час. и выделяют N-этил-3-пиперидилтиоацетат (**XX**), выход 52%, т. кип. 66°/0,35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4963. К 1200 *мл* 6%-ного NaOH добавляют 0,47 моля **XX**, перемешивают 2 часа, р-р нейтрализуют 94 *мл* лед. CH_3COOH, насыщают 800 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и экстрагируют эфиром N-этил-3-меркаптопиперидин (выход 75%, т. кип. 57,5°/1,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4956), из которого и *n*-нитробензоилхлорида в 50 *мл* **IX** (кипячение 30 мин.) получают ХГ N-этил-3-пиперидил-*n*-нитротиобензоата, выход 73%, т. пл. 149—151° (из **VII**). Из 0,60 моля **XV**, 0,60 моля **VIII** и 1,20 моля **XVI** в сухом **IX** (кипячение 20 час.) получают продукт (**A**), выход 80%, т. кип. 182—186°/0,05 *мм*. К р-ру 0,20 моля **A** в 250 *мл* спирта и 0,20 моля CH_3Br (3 дня, ~ 20°) получают $C_{21}H_{25}N_2Br$, выход 30 *г*, т. пл. 263—265° (разл.; из сп.). Фильтрат упаривают досуха, а остаток суспендируют в 200 *мл* **VII**. Получают $C_{21}H_{25}N_2Br$, выход 37,5 *г*, т. пл. 278—281° (разл., из **VII**). К 500 *мл* 90%-ной H_2SO_4 добавляют 0,17 моля **A** и р-р 3 часа нагревают при 100°, а затем выливают на лед, нейтрализуют конц. р-ром NH_4OH и экстрагируют эфиром, отфильтровывают 6,4 *г* производного пирролидила. Эфир отгоняют, остаток суспендируют в кипящем ацетоне и отфильтровывают еще 10,3 *г* того же в-ва, т. пл. 228—230° (из хлф.-гептана); БМ, т. пл. 315—316°. Ацетоновый фильтрат упаривают досуха, остаток перекристаллизовывают из эфира, получают **V**, выход 5,2 *г*, т. пл. 150—153°; БМ, т. пл. 259—260° (разл.). Сообщение 1 см. Biel J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1485. Т. К.

74946. Пиридилэтилирование соединений с активными атомами водорода. IV. Пиридилэтилирование первичных аминов при каталитическом действии кислот. Рейк, Левин (The pyridylethylation of active hydrogen compounds. IV. The acid-catalyzed pyridylethylation of primary amines. Reich H. E., Levine R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 20, 5434—5436 (англ.)

Путем присоединения первичных аминов (ПА) к α-винилпиридину (**I**) в присутствии катализатора CH_3COOH (или HCl) получены соединения общей ф-лы (α-C_5H_4N)—

CH_2CH_2NHR (**II** а—л; а R = OH; б R = CH_3; в R = C_2H_5; г R = *н*-C_3H_7; д R = *н*-C_4H_9; е R=*изо*-C_4H_9; ж R = C_6H_5; з R = $C_6H_5CH_2$; и R = α-фурфурил; к R = α-тенил; л R = циклогексил). α-Аминопиридин в этих условиях не присоединяется к **I**. В отсутствие катализаторов не присоединяются к **I** анилин (**III**) и циклогексиламин. Строение **IIж** доказано превращением его посредством метилирования в полученный ранее (см. сообщение **III**, РЖХим, 1956, 29014)α-(β-(N-метиланилино)-этил)-пиридин (**IV**); синтезировать **IIж** восстановлением α-пиридилацетанилида (**V**) или из α-пиколина по р-ции Манниха не удалось. Эквимолекулярную смесь (по 0,914 моля) **I**, **III** и лед. CH_3COOH кипятят 8 час. в 250 *мл* CH_3OH, оставляют на 9 час. при ~20°, отгоняют CH_3OH, выливают на лед, подщелачивают, экстрагируют эфиром и получают **IIж**, выход 78%, т. кип. 167—168°/2,5 *мм*, т. пл. 40.6—41,5° (из петр. эф.); монопикрат, т. пл. 169,5—170,5° (из сп.). Аналогично получают следующие **II** (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. монопикрата (М) или дипикрата (Д) в °С (из сп.)): **г**, 49,78—80/1, Д, 158—159; **д**, 57, 132—133/12, Д, 144,6—146,2; е, 55, 85—87/1,5, Д, 158,6—159,4; **з**, 67, 140—141/1,7, М, 163—164,2; **и**, 80, 120—121/1, М, 163—164,5; **к** (при молярном соотношении ПА, **I** CH_3COOH = 0,83 : 1 : 1) 74,144—146/1,7, М, 168,6—169,6; **л** (при молярном соотношении ПА, **I** и CH_3COOH = 1 : 1 : 0,2) 60,134——135/1,5, М, 138—139,8. Без CH_3COOH с применением хлоргидрата ПА (1 моль : 1 моль **I**) синтезированы (обозначения те же): **IIб**, 64, 117—118/25, Д, 193,8—195,2, **IIв**, 52, 109—110/12, Д, 148,4—149,8. **IIа** получают (при молярном соотношении хлоргидрата ПА· **I** = 0,7 : 1) с выходом 75%, т. пл. 105,9—106,8° (из петр. эф.), М, т. пл. 169—170,2° (из сп.) **IIж** получают с выходом 64% также кипячением (10 час.) смеси **III** (1 моль), **I** (1 моль) лед. CH_3COOH (0,075 моля) и $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (0,04 моля) в отсутствие CH_3OH. Смесь 0.06 моля этилового эфира α-пиридилуксусной к-ты (РЖХим, 1954, 25247) и 0,08 моля **III** нагревают 3 часа при 170° и получают **V**, выход 65%, т. пл. 134—135° (из бзл.). К эфирному р-ру C_6H_5Li (из 0,8 *г-атома* Li, 0,4 моля C_6H_5Br и 400 *мл* эф.) добавляют р-р 0,4 моля **IIж** в 100 *мл* эфира и затем р-р 0,4 моля CH_3J в 100 *мл* эфира, кипятят 1 час, выливают на лед, подщелачивают, экстрагируют эфиром и получают **IV**, выход 65%, т. кип. 148—151°/3,5 *мм*; М, т. пл. 167—167,7°. А. Б.

74947. Восстановление пиридиновых оснований муравьиной кислотой. VII. Восстановление формиата 1-метил-3,2′-дипиридилия. **Лукеш, Плимль** (Redukce pyridinových zásad kyselinou mravenčí VII. Redukce mravenčanu 1-methyl-3,2′-dipyridylia. Lukeš Rudolf, Pliml Jiří), Chem. listy, 1955, **49** № 12, 1836—1839 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 638—642 (нем.; рез. русск.)

Восстановление 1-метил-3,2′-дипиридилийбромида (**I**) при помощи HCOOH в присутствии HCOOK приводит, по-видимому, к 1-метил-3-(2′-пиридил)-пиперидину (N-метилизоанабазин, N-метилизонеоникотин) (**II**), так как при окислении **II** (1%-ный $KMnO_4$, нагревание на водяной бане) образуется пиколиновая к-та. Описан улучшенный метод синтеза *м*-фенантролина (**III**) и 2,3′-дипиридилкарбоновой-3 к-ты (**IV**). К 552 *г* 25%-ного олеума при 70° добавляют по каплям 184 *г* $C_6H_5NO_2$ (т-ра не выше 100—110°), нагревают 1 час при 110°, выливают на лед, фильтрат упаривают в вакууме на кипящей водяной бане до миним. объема, полученный р-р *м*-нитробензолсульфокислоты кипятят 4 часа с 600 *г* глицерина, 60 *г* *м*-фенилендиамина и 60 *г* 50%-ного олеума, разбавляют водой до 2 *л*, подщелачивают 50%-ным NaOH, извлекают 5 раз по 500 *мл* C_6H_6, упаривают, выливают в 15 *л* кипящей воды, получают дигидрат **III**, выход 70%. Окисление **III** по литературным данным при помощи $KMnO_4$ (Skraup Zd. H., Vortmann G., Monatsh., 1822, **3**, 570; Smith C. R., J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 397) дает 2,3′-дипиридилдикарбоновую-3,2′ к-ту (**V**). 24,4 *г* **V** кипятят 20 час. с 250 *мл* лед. CH_3COOH, разбавляют водой, упаривают в вакууме, получают **IV**, выход 47%, т. пл. 183° (из воды). 12,5 *г* **IV** кипятят 2 часа с 90 *г* $SOCl_2$, отгоняют избыток в вакууме, добавляют 250 *мл* CH_3OH, кипятят 1 час, разбавляют водой, нейтрализуют K_2CO_3, извлекают эфиром, упаривают, получают метиловый эфир 2,3′-дипиридилкарбоновой-3 к-ты, выход 60%, т. пл. 83° (из петр. эф.); иодметилат, т. пл. 177—178° (из сп.). При смешении р-ра 18,3 *г* 2,3′-дипиридила (**VI**) в 20 *мл* C_6H_6 с р-ром 20 *г* CH_3Br в 50 *мл* C_6H_6 получают **I**, т. пл. 80° (из абс. сп.). Из **VI** и CH_3J в спирте получен 1-метил-3,2′-дипиридилийиодид, т. пл. 167—168° (из сп.). 22,2 *г* неочищ. **I** нагревают 105 мин. при 160° с 90 *г* плавленного HCOOK и 30 *мл* 98—100%-ной HCOOH, добавляя каждые 15 мин. по 10 *мл* HCOOH, подщелачивают, перегоняют, дистиллат извлекают эфиром, разгонкой выделяют **II**, выход 44%, т. кип. 265—270°, очищают через пикрат, выход 87%, т. пл. 205°, после разложения которого обычным путем получают **II**, т. кип. 99°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5291, d_4^{20} 1,0038; иодметилат, т. пл. 211—212° (из сп.). Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 29059. Karel Hejno

74948. Исследования синтеза винилпиридинов (синтез 2,6-дивинилпиридина и 2-метил-6-винилпиридина). **Михальский Студнярский** (Badania nad syntezą winylopirydyn (synteza 2,6-dwuwinylopirydyny i 2-metylo-6-winylopirydyny. Michalski Jan, Studniarski Kazimierz), Roczn. chem., 1955, **29** № 4, 1141—1144 (польск.; рез. англ.)

2,6-дивинилпиридин (**I**) и 2-метил-6-винилпиридин (**II**) синтезированы с выходом 70—80% взаимодействием 2,6-лутидина с HCHO с последующей дегидратацией получаемых спиртов; т-ра кипения, $n^{25}D$ и т-ра плавления пикрата **I** и **II** соответственно: 88—89°/16 *мм*, 1,5710, 140,5° (из разб. сп.) и 73°/21 *мм*, 1,5320, 160,5° (из разб. сп.). **I** и **II** дают при каталитич. гидрировании соответствующие алкилпиридины. При р-ции **I** с аминами, спиртами, тиоспиртами и сульфиновыми к-тами получены следующие соединения общей ф-лы $RCH_2CH_2C{=}NC(CH_2CH_2R){=}{=}CHCH{=}CH$ (**III**) (приведены R, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. пикрата в °С): $C_6H_5SO_2$, 136 (из сп.), 172—173 (из CH_3OH); *н*-C_4H_9S, 197—198/0,5, 83—84 (из разб. сп.); N-морфолинил, 126—127 (из CH_3OH), дипикрат, 164—165 (из сп.). Аналогично **III** из **II** синтезированы следующие соединения общей ф-лы $CH_3C{=}NC(CH_2CH_2R){=}CHCH{=}CH$ (обозначения те же, что выше): *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$, 55 (из сп.), 174—175 (из сп.): C_6H_5S, 149—151/0,7, 87—88 (из разб. сп.); C_2H_5O, 116/0,5, 154—155 (из CH_3OH); $(C_2H_5)_2N$, 125—128/18, 62—63 (из сп.); N-морфолинил, 116/0,5, 136—137 (из разб. сп.). Т. А.

74949. О получении 1-пиридил-2-аминоэтанолов. **Змалковский** (Über die Darstellung von 1-Pyridyl-2-amino-äthanolen. Zymalkowski Felix), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61** № 1, 52—54 (нем.)

С целью получения интересных в фармакологич. отношении аминоспиртов, замещенных в положении 1 пиридиновым остатком, осуществлен синтез 1-(пиридил-4)-(**I**) и 1-(пиридил-2)-2-аминоэтанолов (**II**). Присоединением CH_3NO_2 к пиридинальдегидам-4 (**III**) и -2 (**IV**) получены соответственно 1-(пиридил-4)-(**V**) и 1-(пиридил-2)-2-нитроэтанолы (**VI**), каталитич. восстановление которых приводит к **I** и **II**. При взаимодействии CH_3NO_2 с пиридинальдегидом-3 образуется 1-(пиридил-3)-2-нитроэтилен. К смеси 30 *г* CH_3NO_2, 5 *мл* диэтиламина и 50 *мл* абс. спирта прибавляют при охлаждении 20 *г* **III**, выдерживают при 0° 24 часа, упаривают при 45—50°/12 *мм* и остаток растворяют в спирт. HCl; получают хлоргидрат **V**, выход 96%, т. пл. 142° (разл., из сп.); основание, т. пл. 95° (из изопропилового эфира). Из 10 *г* хлоргидрата **V** выделяют осно-

вание, растворяют в 80 *мл* абс. спирта и восстанавливают при ~20° и обычном давлении над скелетным Ni; получают **I**, выход 70%, т. кип. 130°/0,2 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 196—198° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получают О хлоргидрат **V**; неочищ. продукт растворяют в небольшом избытке разб. HCl, экстрагируют эфиром остаток CH_3NO_2, эквивалентным кол-вом р-ра Na_2CO_3 выделяют основание и экстрагируют этилацетатом; получают **VI**, который подвергают восстановлению; выход **II** 45%, т. кип. 100°/0,2 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 189° (из CH_3OH-эф.). Ю. В.

74950. Об анилах и нитронах в пиридиновом ряду. Вал, Бринк (Über Anile und Nitrone in der Pyridinreihe. Waal Hermanus L. de, Brink Christiaan v. d. M.), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 636—641 (нем.)

При р-ции иодметилата (**Ia**) α-(**I**), иодметилата (**IIa**) β-пиколина (**II**) или бромметилата **II** (**IIб**) с *п*-нитрозодиметиланилином (**III**) получены неразлагающиеся при нагревании в-ва, которым приписано строение нитронов (**IVa, б и в**), а не анилы, как предполагалось раньше (см. A. Kaufmann, Valetta L., Chem. Ber., 1912, **45**, 1736). При р-ции **Ia** или **IIa** с *п*-нитрозодиэтиланилином (**V**) получаются иодметилаты соответствующих анилов (**VI**) или (**VII**), причем иногда в качестве продукта самоокисления **V** образуется *п*-нитродиэтиланилин. Строение **VI** подтверждено синтезом из иодметилата (**VIIIa**) α-пиридинальдегида (**VIII**) и *п*-аминодиэтиланилина (**IX**). Конденсацией **VIIIa** с *п*-аминодиметиланилином (**X**) получен анил (**XI**), кристаллизующийся из смесей р-рителей с определенными кол-вами обоих р-рителей; так из 5%-ного р-ра CH_3OH в C_6H_6 кристаллизуется $C_{15}H_{18}N_3J\cdot 0{,}5CH_3OH\cdot C_6H_6$, теряющий C_6H_6 на воздухе, а CH_3OH при 135°. Конденсацией при 100° **I**, **II** или 2,6-диметилпиридина с *п*-нитробензилбромидом получены бромиды 2-метил-((**XIIa**), т. пл. 211° (из сп.)); 4-метил-((**XIIб**), т. пл. 187° (из сп.)) и 2,6-диметил-((**XIIв**), т. пл. 222° (из ацетона))-N-(*п*-нитробензил)-пиридиния, которые при р-ции с **V** в присутствии 1 н. р-ра NaOH при 20° превращаются в *п'*-нитробензальдегид-*п*-диэтиламинофенилнитрон (**XIII**), а в присутствии пиперидина (**XIV**) при 80° — в *п'*-нитробензилиден-*п*-диэтилфенилендиамин (**XV**), который образуется также при нагревании *п*-нитробензальдегида с **V** в присутствии **XIV**; **XIII** может рассматриваться как промежуточный продукт при образовании **XV**. Конденсацией 2 *г* **VIII** с 2 *г* **X** в 0,5 *мл* спирта (10 мин., 100°) получен *п*-диметиламиноанил α-пиридинальдегида, выход 4 *г*, т. пл. 91° (из сп. или бзл.). К горячему р-ру 4,5 *г* **Ia** в 20 *мл* спирта приливают 3 *г* **III**, затем 3 капли **XIV**, кипятят 1 час, оставляют на 12 час. и отделяют **IVa**, выход 3,1 *г*, т. пл. 199° (из сп., CH_3OH или хлф.). Аналогично из 4,5 *г* **IIa** и 3 *г* **III** в 20 *мл* спирта получают **IVб**, выход 2,8 *г*, т. пл. 213° (из сп.); из 3,6 *г* **IIб** и 3 *г* **III**—**IVв**, выход 3 *г*, т. пл. 218—220°. 2,3 *г* **Ia**, 2 *г* **V**, 10 *мл* спирта и 3 капли **XIV** кипятят 1 час, упаривают до 0,5 объема, разбавляют вдвое C_6H_6, охлаждают и получают **VI**, выход 1,5 *г*, т. пл. 178° (из сп.—бзл., 1 : 3); аналогично из **IIa** получают **VII**, т. пл. 154—156° (разл.). 2,5 *г* **VIIIa**, 1,7 *г* **IX**, 5 *мл* спирта и несколько капель **XIV** кипятят 1 час, оставляют на 14 дней в холодильнике и отделяют **VI**, выход 0,6 *г*. Из 2,5 *г* **VIIIa** и 1,36 *г* **X** в 5 *мл* спирта в присутствии **XIV** получают **XI**, выход 1,6 *г*, т. пл. 201° (из сп.). К р-ру 3 *г* **XIIa**, **XIIб** или эквивалентного кол-ва **XIIв** и 1,8 *г* **V** в 20 *мл* спирта приливают 7,5 *мл* 1 н. р-ра NaOH, смесь через 1 час разбавляют водой и получают **XIII**, выход почти колич., т. пл. 170° (из ацетона). Р-р 2 *г* **XIIa**, **XIIб**, или эквивалентного кол-ва **XIIв**, 3 *г* **V** и 2 *мл* пиперидина в 20 *мл* спирта кипятят 30 мин. и получают **XV**, выход 1 *г*, т. пл. 143° (из бзл.). Д. В.

74951. Пирроло-[3,2-c]-пиридины. Херц, Токкер (Pyrrolo-[3,2-c]-pyridines. Herz Werner, Tocker Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6353—6355 (англ.)

При помощи р-ции Бишлера-Напиральского получены из N-бензоил-(**I**) и N-ацетил-2-(2-пиррол)-этиламина (**II**) соответственно 1-фенил-(**III**) и 1-метил-3,4-дигидропирроло-(3,2-c)-пиридин (**IV**), которые при дегидрировании Pd/C образуют 1-фенил-(**V**) и 1-метилпирроло-(3,2-c)-пиридин (**VI**) (их O и S-аналоги см. РЖХим, 1956, 19282, 25702). Восстановлением **III** и **IV** $LiAlH_4$ получают 1-фенил(**VII**) и 1-метил-1, 2, 3, 4-тетрагидропирроло-(3,2-c)-пиридин (**VIII**). Иодметилаты **III** (**IIIa**) и **IV** (**IVa**) при восстановлении $NaBH_4$ образуют 2-метил-1-фенил- (**IX**) и 1,2-диметил-1, 2, 3, 4-тетрагидропирроло-(3,2-c)-пиридин (**X**). N-формил-(**XI**) и N-гомовератроил-2-(2-пиррол)-этиламин (**XII**) не подвергаются циклизации. 3,4 *г* 2-пирролацетонитрила (получен из иодметилата диметиламинометилпиррола и NaCN, выход 63,5%, т. кип. 110—115°/2 *мм*) в 35 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3, гидрируют с Pt (из PtO_2) при 2 *ат*, получают 0,7 *г* 2-(2-пиррол)-этиламина (**XIII**), т. кип. 91—92°/1,7 *мм*, и 1,1 *г* ди-(2-(пиррол)-этил)-амина, т. кип. 190°/2 *мм*. К 1 *г* **XIII** в 25 *мл* воды прибавляют по каплям 2 *г* C_6H_5COCl, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH, экстрагируют $CHCl_3$, сублимируют при 83°/0,5 *мм*, получают **I**, выход 83,5%, т. пл. 110° (из бзл.), 0,5 *г* **XIII** и 10 *г* $HCOOC_2H_5$ кипятят 7 час., избыток $HCOOC_2H_5$ отгоняют, получают **XI**, выход 73%, т. кип. 165°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5418. 10 *г* **XIII** в 60 *мл* воды обрабатывают 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$, подщелачивают конц. р-ром KOH и насыщают K_2CO_3, экстрагируют ацетоном **II**, выход 86%, т. кип. 163°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5293. 2 *г* **XIII** в 25 *мл* воды обрабатывают 4 *г* хлористого гомовератроила, подщелачивают конц. р-ром KOH, получают **XII**, выход 48%, т. пл. 105° (из бзл.). Циклизация амидов 2-(2-пиррол)-этиламина: к 0,5—0,6 *г* амида в 250 *мл* толуола (**XIV**) прибавляют (20 мин.) молярное кол-во $POCl_3$ в 75 *мл* **XIV**, кипятят 3 часа, получают: 1) **III** из **I**, выход 24%, т. пл. 212° (из бзл. и ацетонитрила (**XV**)), **IIIa**, т. пл. 214° (из абс. сп.) и 2) **IV** из **II**, выход 18%, т. пл. 189° (из бзл. и **XV**), ИК-спектр (в сп.) 1620 *см*$^{-1}$; **IVa**, т. пл. 203° (из абс. сп.). 1 *г* **IIIa** в 30 *мл* CH_3OH восстанавливают 1 *г* $NaBH_4$, CH_3OH удаляют струей воздуха, прибавляют 30 *мл* 2%-ного р-ра KOH, экстрагируют C_6H_6 **IX** (возгонка при 100°/1 *мм*), выход 16%. 15 *мл* **XIV**, 0,3 *г* 5%-ного Pd/C и 190 *мг* **III** кипятят 7 час. и выделяют **V**, выход 86%, т. пл. 201° (из бзл.). Из 270 *мг* **III** и 1 *г* $LiAlH_4$ в абс. эфире получают **VII**, выход 240 *мг*, т. пл. 159° (из абс. C_6H_6). 100 *мг* **III** в 35 *мл* CH_3OH гидрируют с Pt (из 0,1 *г* PtO_2), получают 58 *мг* **VII**, 0,5 *г* **IVa** в 20 *мл* CH_3OH восстанавливают 1 *г* $NaBH_4$, выделяют 0,14 *г* **X** иодметилат **X**, выход 0,3 *г*, т. пл. 182° (из абс. сп.). Аналогично **V** из **IV** получают **VI**, выход 84%, т. пл. 168—168,5° (из **XIV**). Аналогично **VII** из **IV** получают **VIII**, выход 83%, т. пл. 142° (из бзл.). Приведены данные УФ-спектров **IV** и **VI**. Ю. Р.

74952. Раскрытие азотсодержащего цикла 3.4-дигидроизохинолинов, исследованное на примере иодэтилата 1-фенил-6.7-диэтоксидигидроизохинолина. Гардан (Contribution à l'étude de l'ouverture du cycle azoté des dihydro-3. 4 isoquinotéines. Cas de l'iodoéthylate de phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine. Gardent Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 10, 1334—1336 (франц.)

При р-ции иодэтилата (**Ia**) 1-фенил-6,7-диэтокси-3,4-дигидроизохинолина (**I**) (т. пл. 185—187°) с $NH_2OH\cdot HCl$

II R = NOH, R' = C_6H_5, R'' = H
III R = O, R' = NHC_6H_5, R'' = H
V R = O, R' = C_6H_5, R'' = COC_6H_5

C_2H_5O, C_2H_5O, NR''—C_6H_5, CR'=R

в пиридине в разб. р-ре NH_4OH азотсодержащий цикл размыкается и образуется с колич. выходом оксим (**II**),

т. пл. 90—92°, хлоргидрат, т. пл. 210—212°, разлагающийся 10%-ным р-ром HCl на гидроксиламин и хлоргидрат **I**. При взаимодействии **II** с конц. H_3PO_4 при 100° в результате бекмановской перегруппировки получается анилид (**III**), хлоргидрат, т. пл. 203—204° (из сп.-эф.), легко разлагающийся кипящим спирт. р-ром KOH на анилин и N-этил-6,7-диэтоксидигидроизокарбостирил, т. пл. 92°. Аналогичное размыкание цикла наблюдается при р-ции **Ia** с хлористым бензоилом в щел. среде, причем образуется бензоильное производное (**IV**), т. пл. 112—113°; оксим, т. пл. 173—174°. Д. В.

74953. Исследования в области хинолина и его производных. XIII. Синтез хинолиновых оснований из диаминов ряда дифенила. Ардашев Б. И., Козленко Ю. М., Ж. общ. химии, 1956, **26** № 2, 498—500

Выходы производных хинолина при их синтезе из диаминов ряда дифенила подчиняются общей закономерности (РЖХим, 1955, 9435), которая была отмечена ранее: наилучший выход достигается в р-ции Скраупа, средний — в р-ции Бейера, наихудший — в р-ции Дебнера-Миллера. Смесь 7,6 *г* диацетилтолидина, 6,1 *г* *n*-нитрофенола, 26,2 *г* безводн. глицерина, 2,2 *г* $FeSO_4$ и 13,1 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) нагревают 5 час. при 135—140°, оставляют на ~ 12 час. при ~ 20°, прибавляют 130 *мл* воды, нагревают до кипения, отделяют смолы, фильтрат подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH, осадок отделяют и растворяют в разб. (1 : 4) H_2SO_4; сульфат после фильтрации обрабатывают содой; получают 8'8'-диметилхинолин, выход 73,6%, т. пл. 192°. Смесь 10,6 *г* толидина, 12 *мл* конц. HCl и 45 *мл* паральдегида (**I**) нагревают 5 час. при ~ 100°; после обычной обработки получают 2,2°, 8,8'-тетраметилбихинолин, выход 25,3%, т. пл. 181°. Аналогично синтезированы 8,8'-диметокси-2,2'-диметилбихинолин (выход 9%, т. спекания 248—251°; пикрат, т. спекания 269—272°) и 8,8'-дихлор-2,2'-диметилбихинолин, выход 9,7%, т. пл. 243° (из эф.). Смесь 8 *г* 3,3'-дихлорбензидина, 30 *мл* конц. HCl и насыщ. HCl (газом) смесь 35 *мл* **I** и 40 *мл* ацетона нагревают 5 час. на водяной бане; после обычной обработки получают 2,2', 4,4'-тетраметил-8,8'-дихлорбихинолин, выход 36,7%, т. пл. 250°. Приведены также выходы хинолиновых соединений, полученных аналогичным образом из бензидина (31%), толидина (51%) и дианизидина (18%). Из бихинолиновых оснований, содержащих CH_3-группы в положениях 2 и 2', получены с выходом 70—75% субстантивные бихинофталоновые красители (см. Порай-Кошиц, Куликов, Ж. общ. химии, 1938, 8, 124) с т. пл. >360°, красящие хлопок и шелк в желтый цвет с различными оттенками. Часть XII см. РЖХим, 1956, 58076. А. Г.

74954. Конденсация хлоралгидрата с хинолинолом-8. Мацумура Ито (Condensation of chloral hydrate with 8-quinolinol. Matsumura Konomu, Ito Motoko), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77** № 24, 6671—6674 (англ.)

Хлоралгидрат (**I**) реагирует с 8-оксихинолином (**II**), образуя 5-(α-окси-β-трихлорэтил)-8-оксихинолин (**III**), в-во (**IV**), которое размягчается при 135° и чернеет при 320°, являющееся, вероятно, изомером **III**, и в-во, возможно, являющееся α, α, α-трихлор-β, β-дихинолинолил-8-этаном (**V**), т. пл. 246° (разл., из CH_3COOH). **III** гидролизуется спирт. р-ром KOH в 5-карбокси-(**VI**) и 5-формил-(**VII**)-8-оксихинолины; при гидролизе **III** р-ром CH_3ONa в CH_3OH образуются **VII** и в-во (**VIII**), растворимое в $NaHSO_3$ и содержащее COOH-и OCH_3-группы. **VII** с 1 молем Br_2 образует 5-формил-7-бром-8-оксихинолин, т. пл. 232° (разл., из сп.), а с 2 молями Br_2 — 5,7-дибром-8-оксихинолин (**IX**); аналогично при бромировании 5-формил-7-иод-8-оксихинолина (**X**), т. пл. 240° (разл., из сп.), получается 5-бром-7-иод-8-оксихинолин (**XI**). При сплавлении **VII** с KOH получен **VI**. Оксим **VII** образует с $(CH_3CO)_2O$ при 20° диацетилоксим, т. пл. 140—143° (из эф.), а при 140° — 5-циано-8-ацетоксихинолин (**XII**), т. пл. 153° (из бзл.); поэтому можно полагать, что этот оксим обладает *син*-конфигурацией. **XII** гидролизуется кипящим водно-спирт. р-ром Na_2CO_3 в 5-циано-8-оксихинолин, т. пл. 176,5—177° (из сп.); пикрат, т. пл. 251° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 277° (разл., из разб. HCl). К р-ру 0,1 моля **II** в 45 *г* 95%-ной H_2SO_4 при < 10° приливают 0,11 моля **I**, встряхивают 3 часа при 20°, затем 7 час. при 70°, выливают в 0,4 *л* ледяной воды, продукт нагревают 2 часа с р-ром 30 *г* CH_3COONa в 0,4 *л* воды, затем 2 часа 70 *мл* 5%-ной HCl и действием ацетата Na выделяют **III**, выход 17 *г*; хлоргидрат, т. пл. > 310° (из разб. HCl), пикрат, т. пл. 204° (разл., из сп.); диацетат, т. пл. 158—159° (из 50%-ной CH_3COOH), из маточных р-ров выделяют 5-сульфо-8-оксихинолин, выход 3 *г*, т. пл. 316—317°, **IV**, выход 2 *г* и **V**, выход 2,6 *г*. 4 *г* **III**, 5 *г* KOH и 245 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в воде, подкисляют CH_3COOH, продукт нагревают с 5%-ной HCl и получают **VI**, т. пл. 280° (разл., из сп.), и **VII**, выход 38%, т. пл. 178°, полугидрат хлоргидрата, т. пл. 274° (разл., из разб. HCl); пикрат, т. пл. 234,5° (разл., из сп.); дигидрат динитрофенилгидразона, т. пл. 286° (разл., из CH_3COOH); полугидрат тиосемикарбазона, т. пл. 265° (разл., из 20%-ной CH_3COOH); полугидрат оксима, т. пл. 202° (из сп.); 7-нитро-5-формил-8-оксихинолин, т. разл. 301—311° (из CH_3COOH); из солянокислого маточного р-ра выделяют нерастворимое в $NaHSO_3$ в-во, т. пл. 232—235° (из сп). Р-р 0,015 моля **III** и 0,06 моля Na в 120 *мл* спирта кипятят 8 час., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в воде, подкисляют CH_3COOH и получают **VII**, выход 50%, и **VIII**, выход 2,3 *г*, т. пл. 103—104° (из сп.); пикрат, т. пл. 192° (из сп.). К 0,5 ммоля **VII** в 10 *мл* CH_3COOH приливают по каплям 0,001 моля Br_2 в 1 *мл* CH_3COOH, оставляют на несколько часов, добавляют воду и CH_3COONa и получают **IX**, выход 0,12 *г*, т. пл. 196° (из CH_3COOH). Аналогично из 0,5 ммоля **X** и 0,0006 моля Br_2 в CH_3COOH получают **XI**, выход 0,17 *г*, т. пл. 193° (из сп.); или к р-ру 0,5 ммоля 5-бром-8-оксихинолина в 20 *мл* спирта приливают р-р 0,0005 моля J_2 и 0,2 *г* KOH в 5 *мл* воды и получают **XI**, выход 0,17 *г*. Д. В.

74955. Реакция альдегидов и аминов с 8-оксихинолином. Сен, Саксена (Reaction of aldehydes and amines with 8-quinolinol. Sen A. B., Saxena M. S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 62—64 (англ.)

Смесь эквимолекулярных кол-в 8-оксихинолина, альдегида и ароматич. амина и спирта выдерживают при ~ 20° 100 дней (см. Pirrone, Gazzetta, 1940, **70**, 520; 1941, **71**, 320; РЖХим, 1954, 32388; 1956, 3895). Этим методом синтезирован ряд производных хинолина общей ф-лы 7-R''NHCH(R')-8-HOC_9H_5N (**I**) (указаны R', R'', время до начала выпадения осадка (в днях), выход в %, т. пл. в °C (из сп.): C_6H_5—, *n*-ClC_6H_4—, 68, 30, 114; C_6H_5—, *м*-$(CH_3)_2$ — C_6H_3—, 45, 15, 140; C_6H_5—, *o*-ClC_6H_4—, 35, 50, 128; C_6H_5—, *м*-O_2—NC_6H_4—, 8, 85, 145; *м*-HOC_6H_4—, *n*-$O_2NC_6H_4$—, 1, 5, 90, 240; *м*-HOC_6H_4—, *o*-ClC_6H_4—, 39, 30, 102; *м*-HOC_6H_4-, *м*-ClC_6H_4—, 38, 40, 158; *м*-HOC_6H_4—, *o*-$CH_3C_6H_4$—, 8, 38, 172; 6-Br-3-HOC_6H_3—, *n*-$O_2NC_6H_4$—, 22, 20, 193; $CH_3(CH_2)_4CH_2$—, *n*-$O_2NC_6H_4$—, 45, 12, 103; *o*-HOC_6H_4—, 4-Cl-2-$O_2NC_6H_3$—, 65, 25, 175. Предложенные ранее для аналогичных соединений цветные р-ции с H_2SO_4, HNO_3 или $FeCl_3$ в применение к **I** оказались не всегда характерными. А. Г.

74956 Синтез 4-метоксикарбостирила. Танака (Synthesis of 4-methoxycarbostyril. Tanaka Yuriko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 1, 44—45 (англ.)

Нитрованием 1-окиси хинолина (**I**) получена 1-окись 4-нитрохинолина (**II**), которая переведена в 1-окись 4-метоксихинолина (**III**) и далее известным методом (Henze M., Ber., 1936, **69**, 1566) в 4-метоксикарбостирил (**IV**). К 10 *г* хинолина в 244 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 16 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 8 час. при 70°, отгоняют р-ритель в вакууме, к остатку добавляют насыщ. р-р Na_2CO_3, экстрагируют $CHCl_3$ и получают дигидрат **I**, выход 10 *г*,

т. пл. 60—62°, т. кип. 171—172°/4 *мм*. К р-ру 10 *г* **I** в 24*мл* конц. H_2SO_4 добавляют 7 *г* KNO_3, нагревают 3 часа при 70°, по охлаждении выливают на 500 *г* льда и получают **II**, выход 8 *г*, т. пл. 154° (из ацетона). К р-ру CH_3ONa (из 0,65 *г* Na в 250 *мл* абс. CH_3OH) добавляют 5 *г* **II**, нагревают 4,5 часа при ~ 100°, удаляют CH_3OH, добавляют воду, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **III**, выход 76%, т. пл. 54—55°. К р-ру 4,6 *г* NaOH в 180 *мл* воды добавляют по каплям 7 *г* **III** и 7 *мл* C_6H_5COCl и получают **IV**, выход 43%, т. пл. 257° (из CH_3OH). Р. Ж.

74957. **Синтез Дебнера в приложении к диаллилуксусному альдегиду. Получение 2-(гептадиен-1', 6'-ил-4')-хинолинкарбоновой-4 и 1-фенил-2-(гептадиен-1'6'-ил-4')-4-фенилиминопирролидона-5. Цифферерo, Фабрици** (La sintesi di Doebner applicata all'aldeide diallilacetica. Preparazione dell'acido 2-(4-epta-1,6-dienil)-4-chinolincarbossilico e dell' 1-fenil-2-(4-epta-1,6-dienil)-4-fenilimmino-5-pirrolidone. Zifferero Maurizio, Fabrizi Giuliano), Ann. chimica, 1955, **45** № 11, 994—999 (итал.)

Восстановлением $RC_6H_4N{=}CClCH(CH_2CH{=}CH_2)_2$ (R=H (**I**) или *о*-CH_3 (**II**), полученных действием PCl_5 на анилид (**III**) или *о*-толуидид (**IV**) диаллилуксусной к-ты, посредством безводн. $SnCl_2$ получен диаллилуксусный альдегид (**V**). Последний при конденсации по Дебнеру дает 2-(гептадиен-1',6'-ил-4')-хинолинкарбоновую-4 к-ту (**VI**) и немного 1-фенил-2-(гептадиен-1',6'-ил-4'-)-4-фенилиминопиролидона-5 (**VII**). К эфирному р-ру CH_3MgBr (6,1 *г* Mg) добавляют эфирный р-р 26,7 *г* *о*-толуидина, а затем 27 *г* этилового эфира диаллилуксусной к-ты, разлагают 0,1 н. HCl, получают **IV**, выход 87%, т. пл. 135,5—136° (из водн. сп.). При бромировании **IV** в эфире (0°, освещение УФ-светом) образуется дибромид, т. пл. 193—194° (из хлф.-эф.); бромирование дибромида в $CHCl_3$ (0°, освещение УФ-светом) приводит к тетрабромиду, т. пл. 250° (разл.; из хлф.-эф.). Р-р 22,5 *г* хлорангидрида диаллилуксусной к-ты в 300 *мл* безводн. эфира медленно добавляют (0°) к 26,1 *г* анилина (**VIII**) в 300 *мл* безводн. эфира, из фильтрата выделяют **III**, выход 94%, т. пл. 74,5—75° (из водн. сп.). 7 *г* **III** в 5 *мл* C_6H_6 нагревают с 6,7 *г* PCl_5 30 мин. при 50°, 15 мин. при 75°, р-ритель и $POCl_3$ удаляют в вакууме; полученный **I** добавляют к суспензии 12 *г* безводн. $SnCl_2$ в 75 *мл* безводн. эфира, насыщ. HCl (газ), после стояния разлагают водой, удаляют эфир, перегоняют с паром, из дистиллата выделяют **V**, выход 50%, т. кип. 67°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4486, d_4^{20} 0,9492; семикарбазон, т. пл. 97,5—98° (из CH_3OH). При восстановлении **II** в аналогичных условиях выход **V** составляет 45%. Смесь 3,65 *г* **V** в 7 *мл* спирта, 2,21 *г* пировиноградной к-ты в 5 *мл* спирта и 2,28 *мл* **VIII** в 9 *мл* спирта кипятят несколько часов, упаривают в вакууме, обрабатывают 50 *мл* н. NaOH, извлекают эфиром; при подкислении щел. р-ра выделяют 0,3 *г* **VI**; из эфирной вытяжки выделяют 0,05 *г* **VII**, т. пл. 144—144,5° (из сп.). Л. Я.

74958. **Синтез гидразида 4-оксихинальдинкарбоновой-6 к-ты. Бэн Цзинь-цу, Даниэлис** (The synthesis of 4-hydroxy-6-quinaldine carbohydrazide. Peng Chin-Tzu, Daniels T. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77** № 24, 6682—6683 (англ.)

С целью изучения противотуберкулезной активности синтезирован гидразид 4-оксихинальдинкарбоновой-6 к-ты (**I**). Диазотированием 6-амино-4-метоксихинальдина и последующей обработкой соли диазония Cu_2CN_2 получают 6-циан-4-метоксихинальдин (**II**), выход 60%, т. пл. 172—173° (из 75%-ного водн. CH_3OH). Нагреванием 9 час. 0,076 моля **II** при 150—170° с 15%-ным KOH в глицерине получают **I**, выход 88%, т. пл. >300°. 10 *г* **I** с 50 *мл* $SOCl_2$ в 50 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, отгоняют избыток $SOCl_2$ и C_6H_6, остаток кипятят с 60 *мл* абс. спирта и получают этиловый эфир **I**, выход 79%, т. пл. 267—268° (из диоксана). Из 7 *г* эфира **I** и 5 *мл* 85%-ного гидразингидрата получают 6,5 *г* гидразида **I**, т. пл. > 300°, оказавшегося неактивным против Mycobacterium tuberculosis H37Rv. Т. К.

74959. **Нитрование 9-хлор-1-азаантрацена. 1. Нитрование дымящей азотной кислотой при низкой температуре. Йокотэ, Ивата, Имаидзуми. II. Нитрование азотной кислотой (с ледяной уксусной кислотой или без нее) при температуре кипения. Йокотэ, Канэко** (9-クロルー-1-アザアントラセンのニトロ化に關する研究.第 1 報. 低温に於て發煙硝酸を作用するニトロ化について. 横正夫, 岩田一夫, 今泉清次. 第2報. 9-クロル-1-アザアントラセンをそのまま或は氷酢酸溶媒で硝酸と共に加熱するニトロ化について. 横手正夫, 金子良夫) 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, **56** № 9, 673—674; № 10, 770—773 (япон.)

Сообщение I. 9-хлор-1-азаантрацен (**I**) нитруют дымящей HNO_3 при —18°, продукты нитрования разделяют на хорошо растворимый (**II**), слабо растворимый (**III**) и нерастворимый (**IV**) в спирте. Окислением CrO_3 в лед. CH_3COOH получают: из **II**—8-нитро-1-азаантрахинон (**V**), т. пл. 213—215° (испр.); из **III** — 5-нитро-1-азаантрахинон (**VI**), т. пл. 238—240° (не испр.); из **IV** — 7-нитро-1-азаантрахинон, т. пл. 274—277° (здесь и далее испр.). Эти в-ва восстанавливают р-ром Na_2S при кипении; получают следующие производные 1-азаантрахинона (**VII**): 8-NH_2-**VII**, т. пл. 265—266°; 5-NH_2-**VII**, т. пл. 273—275°; 7-NH_2-**VII**, т. пл. 271—274°.

Сообщение II. 1 *г* **I** кипятят с 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) 3—22 часа, полученный продукт разделяют на растворимую и нерастворимую в горячем спирте части. Из нерастворимой части получают 0,12 *г* 6,10-динитро-**I** (**VIII**), т. пл. 269—272° (испр.), при окислении которого CrO_3 получают 6-NO_2-**VII**, т. пл. 271—272° (испр.); восстановлением последнего Na_2S получают 6-NH_2-**VII**, т. пл. 283—286° (испр.). Окислением растворимой в спирте части получают **VI**. Аналогичная обработка 1 *г* **I** 4 *мл* лед. CH_3COOH и 0,3 *г* HNO_3(*d* 1,52) 1—2 часа при т-ре кипения приводит главным образом к 10-NO_2-**I**, т. пл. 200—203°, а с избытком HNO_3 — к **VIII**. Образуется также соединение, которое при окислении превращается в **V**.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 6954. Katsuya Inouye.

74960. **Синтезы и антимикробные свойства соединений, родственных деканоилацетальдегиду. III. Синтезы и антигрибковые свойства различных алкилпиразолов. Косуге, Окэда, Тэраиси, Ито, Косака** (Decanoylacetaldehyde 關連化合物の合成及び抗菌性. 第3報. 種々の Alkyolpyrazole の合成及び抗黴性. 小菅卓夫, 楠田秀雄, 寺石豊, 伊藤晴之, 小坂璋吾), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 8, 819—820 (япон.; рез. англ.)

1 моль хлорангидрида карбоновой к-ты, 1 моль $AlCl_3$ в равном по весу кол-ве CCl_4 обрабатывают при 0—30° 1 молем C_2H_2, выливают в ледяную воду, получают соответствующий ацилвинилхлорид(**I**); к р-ру **I** в спирте прибавляют 1 моль HCOONa и 0,8 моля $N_2H_4 \cdot H_2O$, нагревают 5 час. при ~100°. удаляют спирт, остаток промывают водой и перегоняют, получают с выходом 50—60% соответствующие 3-алкилпиразолы (**II**) (указаны *н*-алкил, т. кип.): C_3H_7, 133°/28 *мм*; C_4H_9; 133°/18 *мм*; C_5H_{11}, 150°/21 *мм*; C_6H_{13}, 161°/17 *мм*; C_8H_{17}, 136°/2 *мм*, Ag-соль, т. пл. 61°; $C_{10}H_{21}$, 203°/16 *мм*, пикрат, т. пл. 64°. Наибольшим антимикробным действием обладает нонилпиразол (активен по отношению к *Trichophyton interdigitale* в разбавлении 1 : 200000, и по отношению к *Staphylococcus aureus* — разбавлении 1 : 2 000 000).

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 10273. K. Kitsuta.

74961. **Взаимодействие солянокислого раствора хлористого иода с производными барбитуровой кислоты. III. Тиобарбитураты. Рапапорт Л. И., Фиалков Я. А.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 1, 279—280

Взаимодействие солянокислого р-ра JCl (**I**) с водно-щел. р-ром этил-(метилбутил)-тиобарбитуровой к-ты (тиопен-

тал) (**II**) при 60—70° сопровождается окислением серы CS-группы в H_2SO_4 с одновременным образованием 8 *экв* HCl и 8 *экв* J; **II** превращается при этом в этил-(метилбутил)-барбитуровую к-ту, т. пл. 125—126°. Р-ция протекает быстро и количественно, что позволяет использовать ее для колич. определения **II**. Тиомочевина реагирует с **I** аналогично. Сообщ. II, см. РЖХим, 1956, 61566. Л. Х.

74962. Синтезы в ряду пуринов. Сообщение VII. Пурин из формамида. Метилирование и бромирование пуринов. Бредерек, Ульмер, Вальдман (Purin aus Formamid. Methylierung und Bromierung des Purins (Synthesen in der Purinreihe, VII Mitteil). Bredereck Hellmut, Ulmer Hans, Waldmann Hans), Chem. Ber., 1956, **89**, № 1, 12—18 (нем.)

Нагревание $HCONH_2$ (**I**) в автоклаве без прибавления других N-содержащих в-в приводит к образованию небольших кол-в пурина (**II**) и 4-аминопиримидинкарбоксамида-6 (**III**), которые выделены путем повторного осаждения ацетоном (**IV**) продукта р-ции. При метилировании **II** $(CH_3O)_2SO_2$ (**V**) или CH_2N_2 получается только 9-метил-**II** (**VI**), но не 7-метил-**II**. Обнаружена способность **II** и его бромгидрата к образованию нестойких продуктов присоединения с Br_2. Строение полученных в-в подтверждено исследованием УФ-спектров **II** и **VI** при различных pH, а также сопоставлением R_f **VI** и 7-метил-**II**. 1,5 *л* **I** насыщают NH_3 (до объема 1,8 *л*), нагревают 7—8 час. в автоклаве (180—200°, 280—300 *ат*), отгоняют в вакууме при 120° 500 *мл* **I**, остаток (80—90°) вносят в 2 *л* **IV**, отгоняют из фильтрата **IV**, сгущают остаток на 1/3 (120°/12 *мм*), вносят его (80°) в 4—5 объемов **IV** и повторяют осаждение еще 6—8 раз. Начиная с 4-го раза сгущают остаток только на 1/5 объема. Последний остаток 30—40 *г* неочищ. **II** очищают двумя путями: а) из р-ра в-ва в 200 *мл* воды осаждают пикрат **II** с т. пл. 208°, из которого выделяют 7—9 *г* **II**, т. пл. 212—214° (возгонка при 160°/10^{-4} *мм*); б) р-р 1 *г* в-ва в 1 *г* конц. HCl осаждают **IV**, отделяют **II**·HCl. К р-ру 4 *г* **II** в 100 *мл* воды одновременно приливают 0,1 н. NaOH и смесь 7 *мл* **V** с 5 *мл* **IV** (pH 8,0, 35°, 3 часа), выделяют **VI**, выход 23%, т. пл. 158—159° (возгонка при 180—200°/ /10—15 *мм*, из толуола). Из **II** и CH_2N_2 в смеси CH_3OH-эфир (5 мин. при 0°, 15 мин. при 15—20°) получают **VI** выход 30%. Охлажд. р-р 0,5 *г* **II** в 10 *мл* 48%-ной HBr осаждают 10 *мл* **IV**. Отделяют **II**·HBr, т. пл. 231—232° (из CH_3OH) + эф.). К р-ру 1 *г* **II** в 25 *мл* 48%-ной HBr прибавляют 10 *мл* Br_2 (30 мин., 0°). Размешивают 2 часа при 0°, отделяют кристаллы **II**·HBr·Br_2, т. пл. 170—180° (разл., из лед. CH_3COOH). 1 *г* **II**·HBr·Br_2 кипятят с 25 *мл* **IV** 30 мин., выпадает **II**·HBr. Для выделения **III** осаждают 3 раза **IV** продукт р-ции из 420 *г* **I** и 70 *г* NH_3, обрабатывают 10 *г* полученного остатка 30 *мл* воды, осадок растворяют в H_2SO_4, осаждают NH_4OH, т. возг. **III** 250°, т. пл. пикрата 273° (разл.), т. пл. перхлората 216—217°. Кипятят 0,39 *г* **III** с 5 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,12) 3 часа, получают 210 *мг* в-ва с т. пл. 270—272° (из воды); оно выделяет CO_2 при плавлении, превращаясь в 6-аминопиримидин, т. пл. 151°. Из р-ра 0,73 *г* **III** в разб. H_2SO_4 при действии р-ра 1 *г* $NaNO_2$ (20 мин., 100°) получают 0,5 *г* кристаллов (из воды), из них при кипячении с H_2SO_4 (*d* 1,12, 3 часа) образуется 4-оксипиримидинкарбоновая-6 к-та, т. пл. 268—270° (из воды). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 6831. Е. Г.

74963. Конденсация циклогексанона с аммиаком. Разуваев Г. А., Зильберман Е. Н., Светозарский С. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 601—604

Взаимодействие циклогексанона (**I**) с NH_3 в присутствии $CaCl_2$ и NH_4Cl при ~20° под давлением (5 молей **I**, 6.5 моля NH_3, 40 *г* $CaCl_2$, 10 *г* NH_4Cl, 48 час.) или без давления (203 *г* **I**, 60 *г* $CaCl_2$, 6 *г* NH_4Cl, 18 *л/час* NH_3, 7 час.) приводит к 2,4-дипентаметилен-5.6-тетраметилен-2,3, 4,5-тетрагидропиримидину (**II**), выход соответственно 94,5 и 70%, т. пл. 52°; в отсутствие $CaCl_2$ и NH_4Cl выход **II** 25%. Строение **II** доказано кислотным гидролизом до **I**, NH_3 и 2-(1-аминоциклогексил)-циклогексанона ($n^{20}D$ 1,5058, d_4^{20} 1,0280; сульфат, т. пл. 108°), при обработке которого щелочью получен известный 2-Δ′-циклогексенилциклогексанон (**III**), т. кип. 124°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5054, d_4^{20} 1,002. Найдено, что при взаимодействии **III** с NH_3 **II** не образуется. В. З.

74964. Кислородные производные третичных тетраминов. Химическое и фармакологическое исследование. Азар, Шемоль, Шабрие, Сеттон (Dérivés oxygénés de tétramines tertiaires. Etude chimique et pharmacologique. Hazard René, Cheymol Jean, Chabrier Pierre, Setton Ralph), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 18, 2259—2261 (франц.)

Обработкой (<15°) H_2O_2 водн. р-ров бис-(диалкиламиноэтил)-пиперазинов (**I**) с последующим упариванием в вакууме и кристаллизацией остатка из CH_3OH или смеси CH_3OH и ацетона получены тетра-N-окиси **I** (**II**). При $R=R'=C_2H_5$ (**IIa**), т. пл. 48° (с 14 H_2O), 147° (с 2 H_2O), при попытках дегидратации разлагается, pH 1%-ного р-ра 3,5 и 1,8, в кислой среде более устойчив, чем в щел.; получены соли **II**: **IIa**·HCl, т. пл. 220° (разл.); ацетат **IIa**, т. пл. 126°, нитрат **IIa**, т. пл. 135°; обработкой **IIa** конц. водн. р-ром KCNS в присутствии избытка HCl (к-ты) получена кристаллич. соль **IIa**·4HCNS·**II**, где NRR′—остаток морфолина (**IIб**), т. пл. 222°, нитрат **IIб** взрывается при 160°. Действием CH_3J на **IIa** в CH_3OH получены **IIa**·2CH_3J·2H_2O т. пл. 218°; **IIa**·4$C_6H_5CH_2Br$, т. пл. 255°. Были проведены испытания (на мышах и кроликах) курареподобной активности **I** (алкил=C_2H_5) (**Ia**), **Ia**·2$C_6H_5CH_2Br$, **IIa**·14H_2O, **IIa**·4$C_6H_5CH_2Br$ и **IIa**·2$C_6H_5CH_2Br$; последнее соединение обладает заметно ослабленной токсичностью и ослабленным парализующим действием. Ониевые соединения типа $R'R^2N(X)OR$ обладают слабой токсичностью и практически лишены парализующего действия. А. К.

74965. Циклические амидины. Часть IV. 5,6,11,12-тетрагидро-5,11-эндометиленфенгомазин и основание Tröger'a. Купер, Партридж (Cyclic amidines. Part IV. 5:6:11:12-tetrahydro-5:11-*endo*-methylenephenhomazine and Tröger's base. Cooper F. C., Partridge M. W.), J. Chem. Soc., 1955, March, 991—994 (англ.)

6,12-дихлорфенгомазин (**I**) (Schroeter, Ber., 1919, **52**, 2224) при восстановлении с $LiAlH_4$ превращается в 5, 6, 11, 12-тетрагидрофенгомазин (**II**), который легко нитрозируется до 5,11-динитрозопроизводного (**III**). Р-ция **II** с CH_2O ведет к 5,6,11,12-тетрагидро-5-11-эндометиленфенгомазину (**IV**). Метиловый эфир 5-метилантраниловой к-ты (**V**) энергично реагирует с C_6H_5CN в присутствии Na, при этом образуется 2,8-диметилдиантранилид (**VI**), который при обработке $(CH_3)_2SO_4$ дает 2,8, N,N′-тетраметилдиантранилид (**VII**); р-ция **VI** с PCl_5 ведет к 6,12-дихлор-2,8-диметилфенгомазину (**VIII**); последний при взаимодействии с CH_3ONa превращается в 6,12-диметокси-2.8-диметилфенгомазин (**IX**). Действие $LiAlH_4$ на **VIII** ведет к 5,6,11,12-тетрагидро-2.8-диметилфенгомазину (**X**), который при р-ции с CH_2O превращается в 5,6,11,12-тетрагидро-2,8-диметил-5,11-эндометиленфенгомазин (**XI**) (основание Tröger'a). 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 80 *мл* эфира добавляют к суспензии 2,5 *г* **I** в 50 *мл* эфира, смесь кипятят 4 часа, разлагают 5 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ и 50 *мл* воды, подщелачивают 7 *г* NaOH, получают **II**, выход 76%, т. пл. 138,5—139,5° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 206, 242, 290 *mμ*/ε 40 000, 13 400, 2900); дихлоргидрат, т. пл. >400°; дипикрат, т. пл. 161—

163°; 5,11-диацетильное производное, т. пл. 335—337° (из водн. CH_3COOH); 5,11-дибензоильное производное (**XII**), т. пл. 306,5—307,5° (из *н*-C_4H_9OH). К р-ру **II** в разб. HCl прибавляют $NaNo_2$, получают **III**, т. пл. 233—234° (из бзл.). К холодной смеси 5 *мл* конц. HCl, 2 *мл* 40%-ного CH_2O и 10 *мл* спирта добавляют 0,5 *г* порошкообразного **II**; на следующий день осадок растворяют в горячей воде, обрабатывают избытком NH_3, получают 0,35 *г* **IV**, еще 0,1 *г* **IV** получают из фильтрата от реакционной смеси, общий выход 85%, т. пл. 138—139° (из петр. эф.,: $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 203, 240, 280 *мμ* (ε 33 700, 6300, 1600); хлоргидрат, т. пл. > 360°; пикрат, т. пл. 190—191° (разл.; из *н*-C_4H_9OH). При действии HNO_2 (или C_6H_5COCl) на **IV** получают **III** (или **XII**). К 10,8 *г* Na в 125 *мл* сухого C_6H_6 добавляют 38,8 *г* **V** и 48,4 *г* C_6H_5CN, после окончания экзотермич. р-ции смесь кипятят 5 час., добавляют 10 *мл* спирта и 150 *мл* воды, твердую фазу промывают разб. HCl, водой и фракционно кристаллизуют из спирта, получают **VI**, выход 37%, т. пл. 298—299°; $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 210 *мμ* (ε 35 600); кроме того, получают 5,7 *г* 4-окси-6-метил-2-фенилхиназолина, т. пл. 265—266°; $\lambda_{макс}$ 209, 237, 294 *мμ* (ε 28 700, 27 700, 16 000); дополнительно 3,1 *г* последнего получают при осторожном подкислении водн. р-ра. Из 0,4 *г* **VI**, 0,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 10 *мл* 2 н. NaOH получают **VII**, т. пл. 254—255° (из бзл.-петр. эф.); $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 213 *мμ* (ε 31 100). Смесь 7,45 *г* **VI**; 12,5 *г* PCl_5 и 50 *мл* $CHCl_3$ кипятят 4 часа, р-р концентрируют, фильтруют, получают **VIII**, выход 48%, т. пл. 209—210° (из петр. эф.). Кипятят **VIII** в метанольном р-ре $NaOCH_3$ в течение 23 час., получают **IX**, выход 90%, т. пл. 155—156° (из петр. эф.); $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 204, 258 *мμ* (ε 47100, 6600). Для 6,12-диметоксифенгомазина $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 203, 253 *мμ* (ε 46 100, 5900); для 6,12-диэтоксифенгомазина $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 203, 252 *мμ* (ε 45 500, 6100); $\lambda_{макс}$ для этих соединений, данные в части I (РЖХим, 1856, 19292), неверны. Восстанавливают 2,7 *г* **VIII** с помощью 0,5 *г* $LiAlH_4$, в-во, получаемое из эфирного слоя, обрабатывают водн. молочной к-той, получают **X**, т. пл. 205—206° (из петр. эф.); $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 207, 242, 295 *мμ* (ε 46900, 16200, 3200); дипикрат, т. пл. 162—164°; 5,11-диацетильное производное (**XIII**), т. пл. 297—298° (из водн. CH_3COOH); 5,11-дибензоильное производное (**XIV**), т. пл. 301—302° (из ксилола); 5,11-динитрозопроизводное (**XV**), т. пл. 247—248°. Из **X** и CH_2O, аналогично **IV**, получают **XI**, выход 95%, т. пл. 136—137°; $\lambda_{макс}$ (в абс. сп.) 205, 235, 285 *мμ* (ε 35 700, 8300, 2000); $\lambda_{макс}$ (в гексане) 246, 290 *мμ* (ε 8200, 2200). При действии $(CH_3CO)_2O$, C_6H_5COCl или HNO_2 на **XI** получают соответственно, **XIII**, **XIV** или **XV**. Часть III см. РЖХим, 1956, 22466.
Г. Ш.

74966. Исследования в области 5,6-диарил-1,2,4-триазинов. III. Каталитическое гидрирование 3 метокси-5,6-дифенил-1,2,4-триазина. Полоновский, Пессон, Райзман (Recherches sur les diaryl-5,6 triazines-1,2,4. III. Hydrogénation catalytique de la méthoxy-3 diphényl-5,6 triazine-1,2,4. Polonovski Michel, Pesson Marcel, Rajzman, Pesia, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1171—1175 (франц.)

Селективное каталитич. гидрирование 3-метокси-5,6-дифенил-1,2,4-триазина (**I**) (получение см. РЖХим, 1956, 6838) удается осуществить в присутствии Pt (из PtO_2), но не над скелетным Ni. В спирт. р-ре **I** присоединяет 1 моль H_2 с образованием 3-метокси-5,6-дифенил-4,5 дигидро-1,2,4-триазина (**II**). Строение **II** подтверждено тем, что при его гидролизе получают 3-оксо-5,6-дифенил-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин (**III**), а ацетилирование **II** при ~20° с последующим деметилированием приводит к 4-ацетильному производному **III** (**IV**). При гидрировании **I** в CH_3COOH поглощается 2 моля H_2 с образованием 1,6,4,5-тетрагидро-**I** (**V**), получающегося также при гидрировании **II** в тех же условиях. Ацетилированием **V** получают его 1-ацетильное производное (**VI**). Изомерное **VI** 4-ацетильное производное **V** (**VII**) синтезировано гидрированием 4-ацетильного производного **II** (**VIII**) в CH_3COOH. Гидрирование 3-(β-(N-пентаметиленамино))-этокси-5,6-дифенил-1,2,4-триазина (**IX**) протекает аналогично указанному выше для **I**. Р-р 2 *г* **I** в 40 *мл* спирта гидрируют над Pt (из 0,4 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$) (198 *мл* H_2, 25°, 765 *мм*), получают **II**, т. пл. 160—161° (из сп.). 0,6 *г* **II** гидролизуют кипячением с 10 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* дымящей HBr (30 мин.) и выливают в воду; выход **III** 0,3 *г*, т. пл. 275° (из сп.). Т-ра плавления, полученного из **III**, 2,4-диацетильного производного (**X**) 141°. 0,4 *г* **II** кипятят 5 мин. с 10 *мл* CH_3COOH, обрабатывают водой и выделяют 0,35 *г* **III**. 0,3 *г* **II** растворяют при слабом нагревании в 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 48 час. при ~20°, упаривают в вакууме и выделяют **VIII**, т. пл. 123—124° (из сп.). 0,5 *г* **II** кипятят 2 часа с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выливают в воду, маслянистый осадок обрабатывают спиртом, выделяют **X**. 0,5 *г* **VIII** и 5 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 5 час. в атмосфере CO_2, выливают в воду, кипятят осадок (0,4 *г*) с 10 *мл* этилацетата и добавлением петр. эфира выделяют **IV**, т. пл. 148—149° (из сп.). **IV** щел. гидролизом превращают в **III**. 1 *г* **I** в 30 *мл* CH_3COOH гидрируют над Pt (из 0,4 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$) (193 *мл* H_2, 25°, 762 *мм*). Р-р упаривают в вакууме, разбавляют водой, подщелачивают NH_4OH, осадок (0,9 *г*) извлекают этилацетатом; из вытяжки выделяют **V**, т. пл. 179—180° (из этилацетата). Тем же способом из 0,24 *г* **II** в 10 *мл* CH_3COOH (28 *мл*, H_2, 19°, 760 *мм*) получают 0,16 *г* **V**. 0,3 *г* **V** кипятят 2 часа с 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме, остаток извлекают кипящим бензином и получают **VI**, т. пл. 203° (из бзл.). 0,3 *г* **V**, 6 *мл* CH_3COOH и 3 *мл* HBr (*d* 1,78) кипятят 30 мин., выливают в воду, подщелачивают и получают 0,2 *г* 3-оксо-5,6-дифенилгексагидро-1,2,4-триазина (**XI**), т. пл. 293° (из CH_3OH). 0,6 *г* **XI** кипятят 2 часа с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получают триацетил-**XI**, т. пл. 204°. Р-р 1 *г* **VIII** в 30 *мл* CH_3COOH гидрируют над Pt (из 0,2 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$) (81 *мл* H_2, 17°, 760 *мм*), упаривают в вакууме, обрабатывают водой и получают **VII**, т. пл. 172—172,5° (из сп.). Р-р 0,2 *г* **VII** в 2 *мл* спирта кипятят несколько минут с 0,5 *мл* 2 н. NaOH и осаждают водой 0,12 *г* **V**. Взвесь 2 *г* бромгидрата **IX** в 25 *мл* спирта нейтрализуют р-ром 0,4 *г* $NaHCO_3$ в 15 *мл* воды, гидрируют над Pt (из 0,2 *г* $PtO_2 \cdot H_2O$) (113 *мл* H_2, 20°, 760 *мм*) и осаждают водой 1,6 *г* 4,5-дигидропроизводного **IX**, т. пл. 117—118° (из сп.). 2 *г* бромгидрата **IX** в 10 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* воды гидрируют аналогично (229 *мл* H_2, 22°, 755 *мм*), подщелачивают NH_4OH и выделяют 1,5 *г* тетрагидропроизводного **IX**, т. пл. 148—150° (из CH_3OH; при 160° плавится вторично). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61570.
Е. Г.

74967. Исследования в области химии тетразола. IV. Тетразолилуксусные кислоты и их эфиры. Джейкобсон, Амстуц (Studies in tetrazole chemistry. IV. Tetrazolylacetic acids and esters. Jacobson C. R., Amstutz E. D.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 311—315 (англ.)

Эфиры тетразолил-1-уксусной к-ты RC=NN=NNC(R′)(R″)$COOC_2H_5$ (**I**, к-та) синтезированы из эфиров α-ациламинокислот RCONHC(R′)(R″)$COOC_2H_5$ (**II**) и PCl_5 с последующей обработкой (без выделения) образовавшегося RCCl=NC(R′)(R″)$COOC_2H_5$ действием HN_3. Омылением эфиров **I** получены **I**, которые не могли быть приготовлены ранее описанным авторами методом (см. РЖХим, 1954, 48086). Подобно этому, исходя из RNHCOCH(R′)-$COOC_2H_5$ (**III**) через промежуточный RN=CClCH(R′)-$COOC_2H_5$ синтезированы эфиры тетразолил-5-уксусных

к-т $RNN{=}NN{=}CCH(R')COOC_2H_5$ (**IV**, к-та), которые омылены в соответствующие **IV**. Проведено сравнение некоторых свойств **I** и **IV**. Попытки применения в этой р-ции $C_6H_5NHCOCOOC_2H_5$ вместо **III** и ацетилуретана вместо **II** не увенчались успехом. 0,5 моля хлоргидрата этилового эфира глицина (**V**), 1 моль пропионового ангидрида и 0,5 моля безводн. CH_3COONa размешивают и нагревают при 100° 1 час, отгоняют в вакууме, из остатка экстрагируют эфиром этиловый эфир N-пропионилглицина (**VI**), выход 69%, т. пл. 136—137°/8 *мм*, т. пл. 51,5—53,0°. К р-ру 0,4 моля **V** 0,8 моля K_2CO_3 в 500 *мл* воды прибавляют (10—15°, 1 час) 0,4 моля хлорангидрида циклогексанкарбоновой к-ты. Через 1 час (20°) отфильтровывают этиловый эфир гексагидрогиппуровой к-ты (**VII**), выход 55%, т. пл. 83—84° (из 60%-ного сп.). Аналогично получают этиловый эфир фенацетуровой к-ты, выход 69%, т. пл. 79—80,5° (из 50%-ного сп.). Аналогично **VI** из 50 *г* $CH_3CH_2CH(NH_2\cdot HCl)COOC_2H_5$ и $(CH_3CO)_2O$ получают 41,1 *г* $CH_3CH_2CH(NHCOCH_3)\ COOC_2H_5$, т. кип. 105—106/1 *мм*, 93°/0,4 *мм*. $(CH_3)_2C(NHCOC_6H_5)COOC_2H_5$ получен из к-ты и C_2H_5OH, содержащего 4%-ную H_2SO_4 (кипячение 24 часа), выход 73%, т. пл. 119—121° (из 50%-ного CH_3OH). Аналогично **VII** из α-нафтоилхлорида и **V** получают неочищ. этиловый эфир α-нафтоилглицина, р-р его в спирте (1 *г* в 10 *мл*) при охлаждении выделяет α-нафтойный ангидрид, выход 17%, фильтрат разбавляют водой, выход эфира 47%, т. пл. 80,5—81,5°. К суспензии 0,4 моля $KOOCCH_2COOC_2H_5$ в 350 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют (0°, 30 мин.) р-р 0,2 моля $POCl_3$ в 50 *мл* абс. C_6H_6, нагревают до образования прозрачного р-ра, добавляют (0°, 30 мин.) р-р 0,8 моля н-$C_4H_9NH_2$ в 50 *мл* C_6H_6, оставляют на 12 час., промывают 400 *мл* 3н. HCl и водой и получают **III** (R=н-C_4H_9, R′=H), выход 49%, т. кип. 118/1 *мм*. Получение **I**. Смесь 0,3 моля **II** в 500 *мл* абс. C_6H_6 и 0,3 моля PCl_5 размешивают 20 мин., добавляют (20°. 30 мин.) 0,3 моля HN_3 в 200 *мл* абс. C_6H_6, медленно (1,5 часа) нагревают до кипения, упаривают в вакууме, остаток нагревают с 200 *мл* воды и после охлаждения извлекают эфиром этиловый эфир **I**. 0,027 моля эфира **I** кипятят 4 часа со смесью 25 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды, отгоняют в вакууме, в остатке **I** (метод А). Смесь 0,05 моля эфира **I** в 50 *мл* абс. спирта и 0,05 моля KOH в 50 *мл* абс. спирта периодически встряхивают 3 часа, отфильтровывают К-соль **I**, растворяют ее в 50 *мл* воды и подкисляют конц. HCl до $pH < 2$ (метод Б). Если эфир **I** не удается очистить, то целесообразнее подкислить взвесь К-соли **I** в спирте, отфильтровать KCl, выпарить р-ритель, р-р остатка в воде экстрагировать эфиром и насыщ. р-ром $NaHCO_3$ извлечь **I**. Получены следующие в-ва (перечисляются R, R′, R″, выход в % и т. пл. в °С этилового эфира **I**, метод омыления, выход в % и т. пл. в °С **I**): CH_3, H, H, 41, 73—74 (из CCl_4), А, 85, 191—192 (разл.; из воды); C_2H_5, H, H, 49, т. кип. 155—156°/1 *мм*, А, 51, 132—133 (из $C_2H_4Cl_2$); циклогексил, H, H, 87, 62—63, Б, 40, 131—132 (из воды); $C_6H_5CH_2$, H, H, 90, масло, Б, 48, 175—176 (разл.; из воды); C_6H_5, 92, масло, А, 62, 180—182 (разл.; из воды); C_6H_5, CH_3, H, 35, масло, А, 34, 189—190 (разл.; из воды). CH_3, C_2H_5, H, 99, масло, А, 40, 117—119 (из хлф.); C_6H_5, C_6H_5, H, 12, 106—107 (из разб. сп.), Б, 69, 210 (разл.; из разб. сп.); C_6H_5, CH_3, CH_3, 45, 82—83 (*изо*-C_3H_7OH), А, 60, 188—189 (разл.; из воды); α-нафтил, H, H, 51, масло, А, 16, 222 (разл.; из разб. сп.). Получение **IV**. Аналогично эфиру **I** из **III**, PCl_5, и NH_3 (по 0,19 моля) в 400 *мл* абс. C_6H_6 получают (прибавление при охлаждении, с водой не нагревают) этиловый эфир **IV**, который омыляют методом Б (перечисляются R, R′, выход в % и т. кип. в °С/*мм* этилового эфира **IV**, выход в % и т. пл. в °С **IV**): н-C_4H_9, H, 65, масло, 20, 127—128 (разл.; из $C_2H_4Cl_2$); C_6H_5, H, 35, 160/0,1, 72, 135—135,5 (разл.); C_6H_5, C_2H_5, 37, 156—158/0,1 (т. пл. 52—53 (из эф.-петр. эф.)), 70, 88—89 (разл.; из эф.-петр. эф.). 5-фенилтетразолил-1-ацетамид получают из эфира и конц. NH_4OH (20°, 12 час.), выход 50%, т. пл. 166,5—167,5° (из воды). Аналогично (24 часа) получают 1-фенилтетразолил-5-ацетамид, выход 90%, т. пл. 176—177 (из воды) и α-(1-фенилтетразолил-5)-*н*-бутирамид, выход 61%, т. пл. 126,5—127,5° (из разб. сп.). При попытке получения **I** (R=CH_3, R′=C_6H_5, R″=H) из этилового эфира *dl*-α-ацетамидофенилуксусной к-ты (0,18 моля) выделен 5-этокси-2-метил-4-фенилоксазол, выход 36%, т. кип. 123—124°/2 *мм*; пикрат, т. пл. 104—105° (из сп.). Перегонка неочищ. масла (19,6 *г*), полученного при приготовлении этилового эфира α-(5-фенилтетразолил-1)-пропионовой к-ты, дала 5-этокси-4-метил-2-фенилоксазол, выход 47%, т. кип. 111—113°/0,8 *мм* (пикрат, т. пл. 121—122°), остаток (7,5 *г*) был гидролизован в **I** (R=C_6H_5, R′=CH_3, R″=H). Неудачны были попытки получения **I** из этиловых эфиров ацетил-*dl*-аланина и изовалероилглицина. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 51962. Б. Д.

74968. Синтез бетаинов 3,5-диарил-1-(5′-тетразолил)-1H)-тетразолия. Хоруиц, Гракаускас (A synthesis for 3,5[1]-diaryl-1-(5′-tetrazolyl)-(1H) tetrazolium betaines. Horwitz Jerome P., Grakauskas Vytautas A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6711—6712 (англ.)

При взаимодействии 1-(5′-тетразолил)-3-фенилтетразена (**I**) с C_6H_5CHO получен, в отличие от 1,3-диарилтетразенов, не соответствующий формазан (Busch M., Pfeiffer H., Ber., 1926, **59**, 1162), а бензилиденовое производное **I** (**II**), т. пл. 116—117° (разл.). Окислением холодной конц. HNO_3 **II** превращен в бетаин 3,5-дифенил-1-(5′-тетразолил)-(1 H)-тетразолия (**III**), т. пл. 300°. Строение **III** как бетаина установлено расщеплением горячей конц. HCl, причем образуются 5-окситетразол (выход 60%), и 2,5-дифенилтетразол (выход 98%). Относительное расположение тетразолил- и N-фенилгрупп в **III** доказывается его неидентичностью с известным изомерным бетаином (РЖХим, 1956, 39410). Указывается на отсутствие для полученных соединений перегруппировки тетразенформазан, что подтверждает приписываемое им строение. А. Т.

74969. Синтез производных пиридазина. III. Синтез 2,3-триазол- и 1,2,3-тетразол-7,0-пиридазинов. Такахаяси (ピリダチン誘導體の合成. 第3報. 2,3-トリアゾロ及び 1,2,3-テトラゾロピリダチン類の合成. 高林昇), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1242—1244 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы производные 2,3-триазол-7,0-пиридазина (**I**) и 1,2,3-тетразол-7,0-пиридазина (**II**) из 3-формил- (**III**) и 3-ацетилгидразино-6-хлорпиридазина, т. пл. 172 и 77° соответственно, и 3-формилгидразино-4(или 5)-метил-6-хлорпиридазина (**IV**), т. пл. 189,5°. Далее приводятся в-ва и т. пл. в °С: 6-хлор-**I** (**V**), 203,5; 6-метокси-**I** (**VI**), 178; **I**-тиол-6, 190—193 (разл.); 1-метил-6-хлор-**I** (**VII**), 103,5; 1-метил-6-метокси-**I**, 166; 4 (или 5)-метил-6-хлор-**I**, 107; 4 (или 5)-метил-6-метокси-**I**, 120,5; 1,4 (или 5)-диметил-6-хлор-**I**, 135; 6-хлор-**II**, 107; 4 (или 5)-метил-6-хлор-**II**, 97; 6-метокси-**II**, 154,5; 4-(или 5)-метил-6-метокси-**II**, 108. Приведены кривые УФ-спектров **III**, **IV**, **V**, **VI** и **VII**. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 35902. Т. А.

74970. Металлорганические соединения. XX. Литий- и магний-метилен. Циглер, Нагель, Патхейгер (Metalloorganische Verbindungen XX. Lithium- und Magnesium-Methylen. Ziegler K., Nagel K., Patheiger M.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**., № 1—6, 345—351 (нем.)

Проведено исследование пиролиза CH_3Li (**I**) и $(CH_3)_2Mg$ (**II**). Разложение идет по схеме: $2\ LiCH_3 = Li_2CH_2$ (**III**) $+ CH_4$; $Mg(CH_3)_2 = MgCH_2$ (**IV**) $+ CH_4$. **I** получают при р-ции Li и CH_3Cl в эфир. р-ре в атмосфере N_2. LiCl отделяют центрифугированием; после отгонки эфира и высушива-

ния под вакуумом **I** содержит 5% LiCl. Пиролиз 12 *г* **I** проводят в атмосфере аргона при перемешивании (230°, 3 часа, затем 240°, 5 час.) до прекращения выделения газа. Выделяется 97,7% (теор.) метана и образуется светлокоричневый, крайне легко воспламеняющийся на воздухе порошок **III**. При гидролизе **III** происходит выделение газа, состоящего из CH_4 (82%), H_2 (11,7%) и C_2H_2 (5,6%). H_2 и C_2H_2, очевидно, образуется за счет того, что **III** частично разлагается на Li_2C_2, LiH и, возможно, металлич. Li. Для **I** и **III** сняты дебаеграммы. **II** получают при обработке эфир. р-ра CH_3MgCl диоксаном (**V**). Осадок комплекса **V** с $MgCl_2$ отделяют центрифугированием, к р-ру добавляют ~1300 *мл* сухого, свободного от воздуха гексана и выпаривают р-р в атмосфере N_2 при перемешивании. **II** сушат в вакууме (150°, 5 час.). Пиролиз 24,3 *г* **II** (240—250°, 4 часа) приводит к образованию коричневого, легко воспламеняющегося на воздухе **IV**. При гидролизе **IV** выделяется CH_4 (92%) и H_2 (1,8%). **IV** образуется также при нагревании суспензии **II** в индифферентных высококипящих в-вах. **II** и **IV** охарактеризованы дебаеграммами. Ни для **III**, ни для **IV** не удалось найти р-ритель. Для **IV** можно предположить строение —Mg—CH_2—Mg—CH_2—Mg—CH_2. **III**, вероятно, имеет ионную решетку с ионами CH_2^{2-}. Описан прибор, позволяющий работать с самовоспламеняющимися в-вами. Сообщение XIX см. РЖХим, 1955, 51975. Н. К.

74971. Строение и химические превращения щелочноорганических соединений анилов. II. О превращениях динатриевых и дилитиевых соединений бензофенонфенилимида под влиянием галоидных алкилов. Михайлов Б. М., Курдюмова К. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 786—791

Установлено, что диметаллич. соединения бензофенонфенилимида $[(C_6H_5)_2CMNC_6H_5]^-[M \leftarrow O(C_2H_5)_2]^+$ (**I**) где M=Na, Li, при действии RX, где X = галоид в первую стадию образуют монометаллич. производное $(C_6H_5)_2CMNHC_6H_5$, которое затем частично превращается в $(C_6H_5)_2CHNHC_6H_5$ (**II**), частично обменивает M на R с последующим разрывом C—N-связи и образованием по радикальному механизму $(C_6H_5)_2C{=}CHR$ (**III**), анилина (**IV**) и $(C_6H_5)_2(CH_3)CC(CH_3)(C_6H_5)_2$ (**V**) (в случае CH_3X). При р-ции $(C_6H_5)_2C(CH_3)NLi\ (C_6H_5)$ (**VI**) с CH_3J получен **III** (R=H), **V** и $C_6H_5NHCH_3$ (**VII**). Образование **VII** и отсутствие в продуктах р-ции **IV** подтверждает правильность структуры **I** и радикального механизма и исключает структуру типа $[(C_6H_5)_2CNMC_6H_5]^-[M \leftarrow O(C_2H_5)_2]^+$. Встряхивают в атмосфере N_2 в склянке с бусами 60—70 час. смесь 0,077 моля бензофенонанила с 0,18 *г-атома* Na в 200 *мл* эфира. К полученной суспензии добавляют эфир. р-р 11,4 *г* CH_3J. Полученный маслянистый остаток (20 *г*) обрабатывают 100 *мл* 20%-ной HCl и кипятят 30 мин., экстрагируют C_6H_6, отфильтровывают нерастворимый хлоргидрат **II**, из которого выделяют свободный **II** с выходом 25%. Из солянокислого р-ра получают **IV** с выходом 48,2%. Из бензольного экстракта выделяют **III** (R=H) с выходом 18,6% и после хроматографирования **V** с выходом 8%. Получено 670 *мл* газообразных продуктов состава: CH_4—32%, C_2H_4—62,5%, C_2H_6—2,5%, C_2H_2—2,5%. При замене в р-ции с **I** (M = Na) CH_3J на CH_3Cl выходы в % **II** — 32,6, **IV** — 50, **III** (R=H) — 20, **V** — 6,1. Выходы продуктов при р-ции с C_2H_5J и *н*-C_3H_7J (в скобках) **II** 32,2 (35,3), **IV** 50,9 (54,1), **III** (R=CH_3) — 32, **III** (R=C_2H_5) 35,3. Из **I** (M = Li) с CH_3Cl и CH_3J (в скобках) получают выходы: **II** 37,5 (18,4), **IV** — 52,6 (50,9), **III** (R=H) 26,4 (28,0), **V** — 8,0 (9,1). Из **I** (M = Li) и C_2H_5J или $C_6H_5CH_2Cl$ (в скобках) выходы: **II** = 22,8 (15,2), **IV** — 50,9 (59,6), **III** (R = CH_3) 45,3; **III** (R = C_6H_5) — 55,7. К C_6H_5Li (из 2,8 *г* Li, 31,4 *г* C_6H_5Br и 100 *мл* эфира) добавляют 16,3 *г* ацетофенонанила в 20 *мл* эфира, кипятят 6 час. Выход $(C_6H_5)_2C(CH_3)NHC_6H_5$ (**VIII**) 55%, т. кип. 195—197°/4 *мм*, т. пл. 50—53°; хлоргидрат, т. пл. 190—191° (разл. из хлф.-эф.). К C_6H_5Li (из 0,06 *г-моля* C_6H_5Br, 0,9 *г* Li и 50 *мл* эфира) добавляют при охлаждении эфир. р-р 0,036 *г-моля* **VIII**. К полученному р-ру **VI** добавляют 5,2 *г* CH_3J в эфире. Оставляют на 2 часа. После разложения водой и подкисления выход хлоргидрата **VIII** 28%, **III** (R = H) 54,4%, хлоргидрата **VII** 49,8%, **V** 1,1%. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 32542. С. И.

74972. Борорганические соединения. Сообщение 5. Получение изобутиловых эфиров фенилборной и дифенилборной кислот при помощи фениллития. Михайлов Б. М., Аронович П. М. Сообщение 6. О действии пятихлористого фосфора на эфиры диарилборных кислот. Синтез диарилборхлоридов. Михайлов Б. М., Федотов Н. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 3, 322—326, 375—376

Сообщение 5. Изучено разложение полученных ранее (РЖХим, 1955, 37340) фенилтриизобутоксиборлития (**I**) и дифенилдиизобутоксиборлития (**II**) HCl (к-той) (**III**) и HCl (газом). При действии **III** на **II** происходит преимущественное образование $C_6H_5B(OH)_2$ (**IV**); частично образуются $(C_6H_5)_2BOC_4H_9$ (**V**) и $C_6H_5B(OC_4H_9)_2$ (**VI**). Обработка **II** сухим HCl приводит к получению **V** с хорошим выходом. При действии **III** на **I** выделяют **IV**, выход 90%; в водн. р-ре содержится 7,8% H_3BO_3. К эфир. р-ру C_6H_5Li из 0,11 моля C_6H_5Br в 175 *мл* эфира прибавляют при —5° — —50° 0,1 моля (*изо*-$C_4H_9O)_3B$ в 50 *мл* эфира, перемешивают 5 час. при —70° и на другой день подкисляют 20%-ной **III**; выход **IV** 82%, т. пл. 208—212°. При обработке реакционной смеси HCl (газом) получают **VI**, выход 68%, т. кип. 116—117°/5 *мм*, d_4^{20} 0,9243. К бензольному р-ру *изо*-C_4H_9OLi (из 0,1 моля C_4H_9Li и *изо*-C_4H_9OH) прибавляют при ~0° 0,11 моля **V** в 50 *мл* эфира, перемешивают 3 часа при 0°, отгоняют р-рители, прибавляют 50 *мл* *н*-C_6H_{14} и фильтруют; выход **II** 78%. К эфир. р-ру **II** прибавляют при ~0° 20%-ную **III**; выход **IV** 62,3%, выход **V** 27,8%. В р-р 0,05 моля **II** в 50 *мл* эфира пропускают HCl (газ), выделяют 10,3 *г* смеси с т. кип. 152—154°/8 *мм*; по анализу вычисляют выход **V** 81,7%, выход **VI** 4,9%. К эфир. р-ру C_6H_5Li (из 0,11 моля C_6H_5Br) прибавляют в условиях, описанных при получении **IV**, 0,1 моля **VI**; после обработки **III** выделяют 6,2 *г* **V** 2,9 *г* **VI** и 5,8 *г* **IV**. В тех же условиях проводят р-цию между C_6H_5Li и **VI** и смесь насыщают HCl (газом); выход **V** 71%, выход **VI** 5,5%.

Сообщение 6. Описано получение $(C_6H_5)_2BCl$ (**VII**) и $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BCl$ (**VIII**) действием PCl_5 на эфиры соответствующих диарилборных к-т. К 20 *г* $(C_6H_5)_2BOC_3H_7$ прибавляют 18,6 *г* PCl_5, отгоняют *н*-C_3H_7Cl и $POCl_3$ и перегонкой выделяют **VII**, выход 70%, т. кип. 119—120°/3 *мм*, d_4^{20} 1,037. Действием PCl_5 на бензольный р-р $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BOC_4H_9$ получают **VIII**, выход 70%, т. кип. 213—215°/1,5 *мм*. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 29051. П. А.

74973. Устойчивость метиловых эфиров моно- и дибромборных кислот. Губо, Бехер, Гриффель (Die Beständigkeit der Methylester der Mono- und Dibromborsäure. Goubeau J., Becher H. J. Griffel F.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1—6, 86—92 (нем.)

Изучено взаимодействие BBr_3 с CH_3OH и $(CH_3O)B$(**I**). Эквимолекулярные кол-ва BBr_3 и CH_3OH энергично реагируют уже при т-ре от —80 до —50°. Из продуктов р-ции выделен не ожидаемый Br_2BOCH_3 (**II**), а BBr_3, HBr, CH_3Br и нелетучее в-во состава B_3O_4Br (**III**). Получить **II** из 2 *экв* BBr_3 и 1 *экв* **I** также оказалось невозможным. Из продуктов р-ции были выделены лишь BBr_3, HBr, CH_3Br и **III**. Из 2 *экв* **I** и 1 *экв* BBr_3 был получен не $BrB(OCH_3)_2$ (**IV**), а CH_3Br и триметоксибороксол $B_3O_3(OCH_3)_3$ (**V**), который при нагревании распадается на B_2O_3 и **I** (см. также Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, **267**, 1). Первоначальным продуктом превращения нестойких эфиров

II и IV является в-во $B_3O_3Br_3$, превращающееся в смесь III и BBr_3: $4B_3O_3Br_3 \rightarrow 3B_3O_4Br + 3BBr_3$. Высказано предположение, что III является полимером. К 18,4 ммоля BBr_3 постепенно добавлено 18,4 ммоля абс. CH_3OH, получено 96,2% HBr. С помощью спектра комб. расс. в продуктах р-ции установлено наличие CH_3Br. Бесцветный остаток представляет собой III. 34,4 ммоля BBr_3 смешаны при —78° с 17,2 ммоля $(CH_3O)_3$ и нагреты до 20°, получено 4,8 *г* CH_3Br, 3,23 *г* BBr_3 и 2,15 *г* III. В высоком вакууме или при нагревании до 60° III распадается на BBr_3 и B_2O_3. К 41,3 ммоля $(CH_3O)_2B$ постепенно добавлено 20,7 ммоля BBr_3. После нагревания реакционной смеси до 10° из продуктов р-ции отогнан CH_3Br. Остаток представляет собой V. При нагревании V при 40—50° в вакууме в течение 5 час. он частично разлагается на $(CH_3O)_3B$ и B_2O_3. В. В.

74974. Галоидирование ароматических силанов. I. Получение и свойства хлорпроизводных фенилтрихлорсилана. Якубович А. Я., Моцарев Г. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 568—576

Изучена р-ция хлорирования $C_6H_5SiCl_3$ (I) в присутствии катализаторов — Fe, $SbCl_3$, $AlCl_3$ и J_2; при этом получены хлорпроизводные I (от моно до пента). Показано, что хлорирование I в присутствии $AlCl_3$, в отличие от хлорирования в присутствии $SbCl_3$ и J_2, сопровождается резко выраженным побочным процессом расщепления хлором молекулы силана по C — Si связи. В смесь I и катализатора пропускают при нагревании ток сухого Cl_2 со скоростью 40—60 *мл/мин*. Контроль за концом хлорирования ведут по привесу реакционной массы. По окончании хлорирования смесь продувают сухим воздухом и разгоняют в вакууме. Описано получение моно-(II), ди-(III), три-(IV), тетра-(V) и пентахлорфенилтрихлорсиланов (VI). Хлорирование смеси 15 *г* I и 0,075 *г* Fe при 60—70° в течение 40 мин. приводит к получению II, выход 73,5%, т. кип. 87—88°/7 *мм*, d_4^{20} 1,4062 (побочным продуктом является III, суммарный выход II и III 83%). Хлорирование смеси 10 *г* I и 0,075 *г* J_2 (50—75°, 1 час) дает II с выходом 9,5%. Из 15 *г* I при хлорировании его в присутствии 0,5 *г* J_2 (50—65°, 1 час) получают II с выходом 65% (побочным продуктом является III; суммарный выход II и III 86%). Хлорирование I до III проводят в тех же условиях, что и до II, увеличивая кол-во пропускаемого Cl_2. Из 15 *г* I при хлорировании его в присутствии 0,075 *г* Fe (70°, 1 час 45 мин.) получают III, выход 70%, т. кип. 102—103°/7 *мм*, d_4^{20} 1,4820 (побочным продуктом является IV; суммарный выход III и IV 80%). Хлорирование I в аналогичных условиях 2 часа приводит к получению IV, выход 60,4%, т. кип. 117—118°/7 *мм*, d_4^{20} 1,5651 (побочным продуктом является III; суммарный выход IV и III 81,5%). Хлорирование (2 часа, 75°) в присутствии $SbCl_3$ (0,3% от веса I) приводит к смеси IV и V, выход 90%. При хлорировании 15 *г* I в присутствии 0,045 *г* $AlCl_3$ (50—55°, 2 часа) наряду с IV и III (суммарный выход 55%) образуется 2 *г* $SiCl_4$ и 3 *г* тетрахлорбензола, т. пл. 115—125° (из сп.). Для получения V и VI смесь 15 *г* I и 0,075 *г* Fe хлорируют 2 часа при 100° и 2 часа 20 мин. при 120—125°; выделяют 6,4 *г* V, т. кип. 125—126°/4 *мм*, d_4^{20} 1,6340; и VI, выход 58,8%. т. кип. 146—147°/8 *мм*, т. пл. 59,5° (из смеси CCl_4 и эфира). Суммарный выход V и VI 84,6%. В отсутствие катализаторов хлорирование I не наблюдается даже при т-ре 170—180°. Строение хлорпроизводных I доказано расщеплением их с помощью $AlCl_3$ или бромной воды. Установлено, что II является парахлорпроизводным, III представляет собой 2,4-дихлорфенилтрихлорсилан, а IV — 2,4,6-трихлорпроизводное. Поскольку IV является симметрично замещ. производным, то V и VI представляют собой соответственно 2,3,4,6-тетрахлор- и 2,3,4,5-6-пентахлорфенилтрихлорсиланы. Авторами установлено, что хлорирование I в присутствии $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, а также J_2 протекает аномально в отношении ориентирующего эффекта $SiCl_3$-группы. Вместо нормальной мета-ориентации наблюдается аномальная орто-, пара-ориентация атомов хлора, вступающих в ядро. Г. М.

74975. Органосиланы, содержащие арилалкильные группы. Гилман, Майлс (Organosilanes containing aralkyl groups. Gilman Henry, Miles David), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 254—256 (англ.)

Описан синтез органосиланов, содержащих один или несколько бензильных, β-фенилэтильных и γ-фенилпропильных радикалов. К 0,0939 моля $C_6H_5SiCl_3$ и 50 *мл* эфира прибавляют при перемешивании эфир. р-р $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,395 *г-атом* Mg, 0,395 моля $C_6H_5CH_2Cl$ и 174 *мл* эфира), смесь кипятят 4 часа, эфир отгоняют, добавляют 400 *мл* сухого ксилола, р-р кипятят 12 час. и гидролизуют насыщ. р-ром NH_4Cl. Из органич. слоя при перегонке получают в вакууме фенилтрибензилсилан (I), выход 79,5%, т. пл. 59—60°, т. кип. 229—234 | 1.1 *мм* (из петр. эф.). Эта т-ра плавления отлична от т. пл. (130°), найденной для I ранее (РЖХим, 1955, 51978). Аналогичным путем (с тем лишь отличием, что вместо добавления ксилола и последующего кипячения смеси в течение 12 час., ее нагревают 4—5 час. при 150—160° в отсутствие р-рителя) получены следующие соединения (перечисляются органосиланы, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): тетра-γ-фенилпропилсилан, 19, 230—240/0,1, —, 1,5623, 1,001; три-γ-фенилпропилфенилсилан, 52, —, 59,5—60, —, —; ди-γ-фенилпропилдифенилсилан, 57, 252—253/0,6, —, 1,5930, 1,031; γ-фенилпропилтрифенилсилан, 42, —, 62,5—64, —, —; тетра-β-фенилэтилсилан, 28, —, 76—76,5, —, —; три-β-фенилэтилфенилсилан, 47, —, 62—62,7, —, —; ди-β-фенилэтилдифенилсилан, 40, —, 74—74,5, —, —; β-фенилэтилтрифенилсилан, 38, —, 146—147, —, —; циклогексилтрибензилсилан, 45, 198—200/0,25, —, 1,5879, 0,848; *н*-додецилтрибензилсилан, 65, 215—217/0,06, —, 1,5481, 0,970; три-γ-фенилпропилбензилсилан, 26, 214—217/0,04, —, 1,5745, 1,024; три-*н*-октадецилбензилсилан, 28, 299—302/0,005, —, 1, 4797, 0,857, Приведены ИК-спектры полученных соединений. Г. М.

74976. Химия кремнийорганических соединений. Часть 41. Синтезы кремнийорганических соединений при помощи малонового эфира. Новые кремнийсодержащие малоновые эфиры, моно- и дикарбоновые кислоты, барбитуровые кислоты и дисилоксантетракарбоновая кислота. Соммер, Гольдберг, Барнс, Стоун (Malonic ester syntheses with organisilicon compounds. New silicon-containing malonic esters, mono and dicarboxylic acids, barbituric acids and a disiloxanetetracarboxylic acid. Organosilicon chemistry. Part 41. Sommer L. H., Goldberg G. M., Barnes G. H., Stone L. S., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1609—1912 (англ.)

При взаимодействии этилового эфира малоновой к-ты с $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (I), $C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2Cl$ (из C_6H_5MgBr и $CH_2Cl(CH_3)_2SiCl$, выход 67—76%, т. кип. 135°/48 *мм*, n_D^{20} 1,5218, d^{20} 1,031), $(CH_3)_3Si(CH_2)_3Br$ (получен аналогично I), $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2J$ (из 2,2,4,4-тетраметил-2,4 дисила-1-хлорпентана и NaJ в сухом ацетоне, выход 90%, т. кип. 98°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4945, d^{20} 1,257), получены соответственно $(CH_3)_3SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (II), $C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (III), $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (IV), $(CH_3)_2Si(CH_2)_3CH(COOC_2H_5)_2$ (V). Р-цию проводили в абс. спирте (кипячение 24 часа) в присутствии 1 моля C_2H_5ONa на 1,05 моля малонового эфира и 1 моль галоалкилсилана. Вследствие частичного разложения II образуется β-триметилсилилпропионат (7%). При действии CH_3J и C_2H_5Br

(по 0,27 *моля*) на 0,25 моля **II** в присутствии 0,25 *моля* C_2H_5ONa в спирте (кипячение 37 час.) получены $(CH_3)_3SiCH_2C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$**(VI)** и $(CH_3)_3SiCH_2C(C_3H_5)(COOC_2H_5)_2$ **(VII)**. При действии 1,14 моля акрилонитрила на 1 моль **II** в присутствии тритона Б в диоксане (110°, 24 часа) выделен $(CH_3)_3SiCH_2C(CH_2CH_2CN)(COOC_2H_5)_2$ **(VIII)**. Перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d^{20} перечисленных эфиров: **II**, 67, 119/13, 1,4312, 0,968; **III**, 73, 132/1, 1,4900, 1,042; **IV**, 61, 88/1, 1,4460, 0,9516; **V**, 66, 114/2, 1,4330, 0,9472; **VI**, 72, 122/15, 1,4352, 0,9663; **VII**, 71, 89/2, 1,4472, —; **VIII**, 92, 138/1, 2, 1,4519, —. Омылением перечисленных эфиров с последующим декарбоксилированием при 150° (8 час.) получены к-ты (перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, n_D^{20}, d^{20}): β-триметилсилилпропионовая (из **II**), 67, 130/34, —, 1,4279, —; β-фенилдиметилсилилпропионовая (из **III**), 86, 116/1 (испр.), —, 1,5148, —; 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисилагептановая (из **IV**), 46, 123/4, —2, 1,4521, 0,9163; 5-триметилсилилвалериановая (из **V**), 74,7, 134/14, —2, 1,4358, 0,9047, константа диссоциации (КД) $K \times 10^5$—,1,09; α-метил-β-триметилсилилпропионовая (из **VI**), 85,5, 118/13, —, 1,4312, 0,9102; 6-триметилсилилкапроновая (приготовлена карбонизацией гриньяровского реактива, полученного из 5-бромпентилтриметилсилана), 53, 260/738, —7,5, 1,4390, 0,8923, КД $K \times 10^5$ — 0,87. Барбитуровые к-ты общей ф-лы $(CH_3)_3SiCH_2CR(OC-NH)_2CO$ были получены действием на **II**, **VI** и **VII** спирт. р-ра мочевины в присутствии C_2H_5ONa (кипячение 12 час., затем подкисление HCl-к-той при 50°) (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): H, 71, 240—241; CH_3, 51, 180—181; аллил, 57, 116—118. Триметилсилилметилглутаровая к-та **(IX)** получена при кипячении **VIII** с конц. HCl (к-той) и лед. CH_3COOH (94 часа), выход 67%, т. пл. 63—64° (из петр. эф), а из HCl — ангидрид, т. кип. 142°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4712. При кипячении **IX** со смесью спирта и C_6H_6 в присутствии HCl (к-ты) выделен диэтиловый эфир **IX**, выход 66%, т. кип. 122°/4,5 *мм*, n_D^{20} 1,4598. Последний после обработки конц. H_2SO_4 (Sommer L. H., Marans N. S., Goldberg G. M., Rockett S., Ploch R. P., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 882) 7 час., затем выливания на лед и экстрагирования эфиром дал тетраэтиловый эфир 5, 5,7,7-тетраметил-5,7-дисила-6-оксанонантетракарбоновой-1,3,9,11 к-ты, выход 31%, т. кип. 205°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4500. Аналогично **IX** была получена 5,5,7,7-тетраметил-5, 7-дисила-6-оксанонантетракарбоновая-1, 3, 9, 11 к-та, выход 80%, т. пл. 85—86°. Часть 40 см. РЖХим, 1956, 71758. Б. Б.

74977. Химия кремнийорганических соединений. Часть 42. Винилсиланы, хлорвинилсиланы и β-стирилтриметилсилан. Дальнейшее изучение влияния атома кремния в α-положении и β-отщепления с участием атома кремния. Соммер, Бейли, Голдберг, Бак, Бай, Эванс, Уитмор (Vinylsilanes, chlorovinylsilanes and β-stryryltrimethylsilane. Further studies on the α-silicon effect and β-eliminations involving silicon. Organosilicon chemistry. Part 42. Sommer L. H., Bailey D. L., Goldberg G. M., Buck C. E., Bye T. S. Evans F. J., Whitmore F. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1613—1618 (англ.)

С целью исследования влияния атома Si на поведение олефиновой группы, непосредственно связанной с ним, синтезированы силаны: а) винилтриметилсилан **(I)**, б) винилдиметилэтил-(обработкой винилтрихлорсилана этил- и метилмагнийбромидом), в) винилдиэтилметил-(отнятием HCl от α-хлорэтилметилдиэтилсилана кипячением 5 час. с KOH в C_4H_9OH), г) винилдиэтилфенил-(из винилдиэтилхлорсилана и C_6H_5MgBr), д) винилдиэтилхлорсилан (обработкой α-хлорэтилдиэтилхлорсилана хинолином). Выходы, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}: а) 71, 55/739, 1,3902, 0,6903; б) 68, 88/737, 1,4089, 0,7942; в) 45, 118/734, 1,423, 0,7503; г) 80, 123/29, 1,5117, 0,9023; д) 31, 138/738, 1,4392, 0, 9061. Из **I** после действия брома и хлора (при охлаждении сухим льдом и ацетоном) получены соответственно α,β-дибромэтилтриметилсилан **(II)**, α,β-дихлорэтилтриметилсилан **(III)**; приведены выход, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d^{20}: 89, 74—75/8, —9 до —11, 1,5095, 1,5497; 52, 61/14, —14,5 до —15,5, 1,4617, 1,0573. При действии на **I** HBr (в присутствии перекиси бензоила) и HJ выделены β-бром-**(IV)** и β-иодэтилтриметилсиланы **(V)**, выходы, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}: **IV**, 79, 64—65/39, 1,4575, 1,1499; **V**, 65, 76—76,5/27, 1,5008, 1,3862. Соединения, содержащие группу $(CH_3)_3Si$, непосредственно не связанную с винильной, или содержащие в последней метильный радикал, присоединяют галоидоводород по правилу Марковникова. Так, при действии на изопропенилтриметилсилан конц. HCl получены кристаллы α-хлоризопропилтриметилсилана, выход 35%, т. пл. 95—97°. Изомерные **IV** и **V** α-бром- и α-иодэтилтриметилсиланы (нестоек) получены действием брома на $CH_3CH(MgCl)Si(CH_3)_3$ и NaJ в ацетоне на $CH_3CHClSi(CH_3)_3$, выходы, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d^{20} соответственно 33, 134/736, 1,4509, 1,144; 20, 156/729, 1,4941, 1,3862. α-Изомеры стойки к действию щелочей, β-изомеры легко расщепляются: $(CH_3)_3Si(CH_2)_2X \xrightarrow{OH^-} (CH_3)_3SiOH + CH_2 = CH_2 + X^-$. **II** и **III** также испытывают β-отщепление с образованием галоидного винила:

$$(CH_3)_3SiCHXCH_2X \xrightarrow{OH^-} (CH_3)_3SiOH + CH_2{=}CHX + X^-.$$

При действии на **I** озона (в пентане) получен сиропообразный озонид, гидролизующийся горячей водой с Zn-пылью до триметилсиланола и CH_2O вследствие нестойкости соединений, у которых группа $>CO$ связана с Si. При действии бутиральдегида на **I** в присутствии каталитич. кол-в перекиси диацетила получен 7,7-диметил-7-силаоктанон-4, т. кип. 53°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4294, семикарбазон, т. пл. 72—73°. Хлорирование при помощи SO_2Cl_2 диэтилдихлорсилана **(VI)** в присутствии перекиси бензоила, $CH_3CHClSiCl_3$ **(VII)**, $ClCH_2CH_2SiCl_3$ **(VIII)** показало, что группа $SiCl_3$ направляет хлор преимущественно в β-положение. Получены: из **VI** — α-хлорэтилэтилдихлорсилан 15%, т. кип. 76°/43 *мм*, β-хлорэтилэтилдихлорсилан 25%, т. кип. 92°/42 *мм*; из **VII** — $CH_3CCl_2SiCl_3$ **(IX)** 31%, т. кип. 152°/734 *мм*, т. пл. 112—114°, $ClCH_2CHClSiCl_3$ **(X)** 32%, т. кип. 99°/58 *мм*, 182°/739 *мм*; из **VIII** — $Cl_2CHCH_2SiCl_3$ **(XI)** 72%, т. кип. 172°/739 *мм*. Отщепление HCl от **IX** и **X** действием хинолина привело к получению $CH_2=CClSiCl_3$ **(XII)**, выходы 58 и 80,5%, т. кип. 124°/741 *мм*, а из **XI** — $ClCH=CHSiCl_3$ **(XIII)**, выход 50%, т. кип. 135°/737 *мм*. **XIII** не разлагается разб. щелочью. Обработка **XII** CH_3MgJ привела к получению $CH_2=CClSi(CH_3)_3$ **(XIV)**, выход 64%, т. кип. 104°/730 *мм*, $n^{20}D$ 1,4299, d^{20} 0,8875. **XII** при ~20° постепенно полимеризуется до твердого состояния; облучение УФ-светом ускоряет процесс. **XIV** не полимеризуется. Синтезирован $C_6H_5CH{=}CHSi(CH_3)_3$ **(XV)**, выход 53%, т. кип. 98°/10,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5270, d^{20} 0,888, прибавлением $(CH_3)_3SiCl$ и C_6H_6 к β-стирилмагнийбромиду с последующим кипячением и гидролизом. **XV** под действием конц. H_2SO_4 образовал гексаметилдисилоксан, выход 69%, и полистирол, выход 90%, а под действием брома — триметилбромсилан, выход 58,5%, т. кип. 78,5°/735 *мм*, и β-бромстирол, выход 35%. При действии водорода в присутствии скелетного Ni на **XV** получен $C_6H_5CH_2CH_2Si(CH_3)_3$, выход 84%, т. кип. 78°/8,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4863, d^{20} 0,8629. Аналогичный продукт получен с выходом 80% при р-ции $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ с $(CH_3)_3SiCl$. Б. Б.

74978. Химия кремнийорганических соединений. Часть 43. Дальнейшее изучение высокоразветвленных алифатических кремнийорганических соединений: триметилсилилметильная группа. Соммер, Мерч, Митч (Further studies on highly-branched aliphatic organosilicon compounds: trimethylsilylmethyl group. Organosilicon chemistry. Part 43. Sommer L. H., Murch R. M., Mitch F. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1619—1621 (англ.)

Синтезированы новые кремнийорганические соединения, содержащие триметилсилилметильную группу [далее везде $R = (CH_3)_3SiCH_2—$], непосредственно связанную с Si. Последовательным замещением Cl в $SiCl_4$ получены 4 соединения: $RSiCl_3$ (по Гриньяру), выход 59%, т. кип. 167°/738 *мм*; три последующих через RLi (его выход равен 66%) в пентане: R_2SiCl_2 (**I**) (при кипячении, 12 час. и 4 часа при 80°), R_3SiCl (**II**) (при кипячении, 72 часа), R_4Si (**III**) (при кипячении 12 час. и 12 час. при 150°), выход в %, т. кип. °C/*мм*; **I** 40, 92/9, **II** 50, 112/4, т. пл. 13—14°, n^{20}_D 1,46, 00, d^{20} 0,89; **III** 33, 154/23, т. пл. 28,5°. При взаимодействии RLi с CH_3SiCl_3 получен $R(CH_3)SiCl_2$ и в качестве побочного продукта $R_2(CH_3)SiCl$. Их выходы в %: 25 и 20, т. кип. в °C/*мм* 63/20, 110/20. **II** и **III** в отличие от н-алкилсиланов не гидролизуются водой. **I** при действии 1,5 н. NaOH дает $R_2Si(OH)_2$ (**IV**), выход 91%, т. пл. 92° (из сп.). Последний при кипячении в C_6H_6 в присутствии J_2 (16 час.) дегидратируется меньше чем на 20%, и только в ксилоле в присутствии J_2 и β-нафталинсульфокислоты — на 95%. **IV** заметно конденсируется при 150° в течение нескольких часов. **I** при обработке жидким NH_3 образует смесь силазанов с т. кип. от 92°/10 *мм* до 208°/1 *мм*, но не дает индивидуальных силазанов. Б. Б.

74979. О получении *бис*-триметилсилилметилуксусной кислоты. Эберсон (On the preparation of bis-(trimethylsilylmethyl)-acetic acid.) Eberson Lennart), Acta chem. Scand., 1954, **8**, № 6, 1083 (англ.)

Автор объясняет неудачу попытки получения диэтилового эфира *бис*-(триметилсилилметил)-малоновой к-ты, $[(CH_3)_3SiCH_2]_2C(COOC_2H_5)_2$ (**I**) из диэтилового эфира триметилсилилметилмалоновой к-ты (**II**) и $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (**III**) (РЖХим, 1956, 74976) нереакционноспособностью атома Cl в **III**, основываясь на предположении о большей активности атома Br в соответствующем Br-производном. **I** получен при медленном добавлении 0,2 моля $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (2 часа) к р-ру C_2H_5ONa (из 0,2 *г-атома* Na и 70 *мл* абс. спирта) и 0,2 моля **II** (т-ра растет до 70—80°) и кипячении в течение 24 час. После нейтр-ции лед. CH_3COOH, отгонки спирта, добавления воды, извлечения эфиром и перегонки выделен **I**, выход 38% (73% на прореагировавший **II**), т. кип. 108—109°/1,5 *мм*, n^{20}_D 1,4483, d^{20}_4 0,9508. При кипячении со спирт. KOH в течение 24 час. **I** дает *бис*-(триметилсилилметил)-малоновую к-ту (**IV**), выход 100%, т. пл. 165—166° (разл., из ацетона). Декарбоксилированием **IV** (170—180°, 20 мин.) получена *бис*-(триметилсилилметил)-уксусная к-та (**V**), выход 93%, т. кип. 123—124°/1 *мм*, т. пл. 41—42°; с конц. H_2SO_4 при ~20° **V** выделяет метан в кол-ве 80% от теор. вычисленного объема (2 моля CH_4 на 1 моль **V**), при 100° происходит изменение окраски и выделение CO_2 и SO_2. И. Х.

74980. Гексаалкилдисиланы. Воронков М. Г., Худобин Ю. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 584—588

Описан синтез гексаалкилдисиланов R_3SiSiR_3 р-цией триалкилиодсиланов R_3SiJ с Na. Р-ция проведена с триметил-(**I**), триэтил-(**II**), три-*н*-пропил-(**III**), три-*н*-бутил-(**IV**), триизоамил-(**V**), три-*н*-гексилиодсиланами (**VI**) и три-*н*-бутилхлорсиланами (**VII**). **I**—**VI** получали р-цией $(R_3Si)_2O$ с J_2 и Al или действием J_2 на R_3SiH. **VII** получали взаимодействием $[(C_4H_9)_3Si]_2O$ с $AlCl_3$. Для синтеза R_3SiSiR_3 к расплавленному Na (т-ра 130—140°) прибавляли по каплям (30—45 мин.) R_3SiX (молярное соотношение $Na : R_3SiX = 2$) и смесь нагревали при этой т-ре 5—25 час. в атмосфере сухого N_2; экстрагировали петр. эфиром, р-ритель отгоняли и R_3SiSiR_3 перегоняли над металлич. Na или K. Описан синтез $(C_4H_9)_3SiSi(C_4H_9)_3$ (**VIII**). К 0,42 *г-атом* расплавленного Na прибавляли за 45 мин. 0,2 моля **IV**; смесь нагревали 10 час. при 130—140° и перегоняли. Выход **VIII** 64,2%, т. кип. 187,5—188,5°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4694, d^{20}_4 0,8306. При проведении р-ции 5 час. выход **VIII** 39,6%. При замене **IV** на **VII** и нагревании смеси 35 час. при 130—140° выход **VIII** 46,6%. Аналогичным образом синтезированы следующие R_3SiSiR_3 (даны R, длительность р-ции в часах, выход в %, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}_4): CH_3, 5, 77,5, 113,3/760, 1,4229, 0,7268 (т. пл. 12,2°); C_2H_5, 5, 79,6, 251,7/760, 1,4790, 0,8351; *н*-C_3H_7, 5, 68,3, 128,5—129/1,5, 1,4721, 0,8291; *изо*-C_5H_{11}, 20, 74,1, 185,9—186/2, 1,4667, 0,8260; *н*-C_6H_{13}, 25, 42, 235—236/0,5, 1,4691, 0,8366. Полученные соединения, в отличие от гексаарилдисиланов не выделяют H_2 при кипячении с водой и спирт. щелочью, не растворяются в конц. H_2SO_4 и не разлагаются ею. Попытки замены Na в описанной р-ции оказались безуспешными. **II** (0,1 моля) при кипячении 24 часа с S или P (0,2 моля) не изменяется. При нагревании 40 час. при 140—150° **II** (0,05 моля) с Al, Mg, Zn, Hg, Cu (0,2 *г-атома*) в запаянной ампуле в атмосфере N_2 никакой р-ции не наблюдается. Установлено, что **II** реагирует с Mg в среде абс. диэтилового эфира с образованием C_2H_5MgJ. Это объясняется тем, что **II** легко расщепляет эфир на C_2H_5J и $[(C_2H_5)_3Si]_2O$ (**IX**) по схеме: $(C_2H_5)_3SiJ + (C_2H_5)_2O \rightarrow (C_2H_5)_3SiOC_2H_5 + C_2H_5J$; $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5 + (C_2H_5)_3SiJ \rightarrow (C_2H_5)_3Si—O—Si(C_2H_5)_3 + C_2H_5J$. Р-р 0,05 моля **II** в 0,3 *моля* абс. диэтилового эфира кипятили 12,5 часа в атмосфере N_2. При перегонке смеси получен **IX**, выход 74,8%, т. кип. 225—235°, $n^{20}D$ 1,4339, и фракция с т. кип. 34—72°, представляющая собой эфир. р-р C_2H_5J. Вышеуказанный механизм подтверждается р-цией **II** с триэтилэтоксисиланом, приводящей к образованию **IX** и C_2H_5J. Р-ция расщепления алкоксисиланов (а также эфиров) иодсиланами, сопровождающаяся образованием иодистых алкилов и силоксанов, является общей р-цией и подтверждена авторами на других примерах. Г. М.

74981. Исследования оловоорганических соединений. IV. Синтез триалкил- и триарилоловянных соединений. V. Синтез и фунгицидные свойства несимметричных триалкилацетоксистаннанов. VI. Синтез цианметильных соединений олова декарбоксилированием оловоорганических цианоацетатов. Керк, Лейтен (Investigation on organo-tin compounds. IV. The preparation of a number of trialkyl- and triaryltin compounds. V. The preparation and antifungal properties of unsymmetrical tri-*n*-alkyltin acetates. VI. The preparation of cyanomethyltin compounds by the decarboxylation of organo-tin cyanoacetates. Kerk G. J. M. van, der Luijten J. G. A.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 2, 49—55, 56—60; № 3, 93—96 (англ.)

Сообщение IV. Описан синтез соединений типа R_3SnX. К р-ру *n*-ClC_6H_4MgBr (из 0,62 моля *n*-ClC_6H_4Br) в 300 *мл* абс. эфира прибавляют 200 *мл* толуола, эфир отгоняют, добавляют р-р 0,63 моля $(C_2H_5)_2SnBr_2$ в 400 *мл* толуола, кипятят реакционную смесь 1 час и разлагают р-ром NH_4Cl. После отгонки р-рителя и перегонки остатка в вакууме получают $(C_2H_5)_2(n\text{-}ClC_6H_4)SnBr$, выход 9%, т. кип. 122°/0,2 *мм*. В аналогичном синтезе $(C_2H_5)_2(n\text{-}BrC_6H_4)SnBr$ (**I**) получена смесь **I** с $(C_2H_5)_2(n\text{-}BrC_6H_4) \times SnCl$, разделить которую перегонкой не удалось. Следующие соединения получены обычными методами диспропорционирования, деалкилирования и обмена анионов (даются для каждого ряда R, R′ или X, выход в %, т. пл. в °C): а) ряд $RR'_2SnOCOCH_3$: $(CH_3)_3$,—, 196,5—197,5;

$(C_2H_5)_3$, 95, 134—135; (*н*-$C_3H_7)_3$, —, 99—100; (*изо*-$C_3H_7)_3$, —, 51,5—52; (*н*-$C_4H_9)_3$, 98, 84,5—85; (*н*-$C_6H_{13})_3$, 63, 68—69; (*н*-$C_8H_{17})_3$; 14, 47—48; $(C_2H_5)_2$, ω-BrC_5H_{10}, —, 68—69; $(C_2H_5)_2$, *n*-BrC_6H_4. 65, 108—109; $(C_6H_5)_3$, 62, 121—122; $(C_2H_5)_2$, C_6H_5, 43, 93,5—94,5; $(C_2H_5)_2$, *n*-ClC_6H_4, 21, 100—101; (*n*-$ClC_6H_4)_3$, 68, 148,5—149,5°; б) ряд R_3SnOH: $(C_2H_5)_3$, —, 49—50; (*н*-$C_3H_7)_3$, —, 34—35; в) ряд $(R_3Sn)_2O$: (*изо*-$C_3H_7)_3$ 75, —, (*н*-$C_4H_9)_3$, 88, —, (*н*-$C_6H_{13})_3$, 51, —; (*н*-$C_8H_{17})_3$, 83,5, —; г) ряд $(C_2H_5)_3SnX$, где X = Cl, 80, 12—14, т. кип. 89—91°/12 *мм*; CN 80, 163,5—164; $OCOC_6H_5$, 64, 74—74,5; OC_6H_5, 77, т. кип. 147,5—148°/12 *мм*; *n*-$NO_2C_6H_4O$, неперегоняющаяся жидкость; $NHSO_2CH_3$, 20, 38; *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NH$, 67, 69,5—71; фталимидо, 43, 71—73.

Сообщение V. Описан синтез соединений типа R_3SnR' и R_3SnX; исследованы фунгицидные свойства $R_3SnOCOCH_3$. Активность ацетатов определяется суммарным числом С-атомов в радикалах и является наибольшей для соединений, содержащих 9—12 С-атомов. К охлажд. р-ру *н*-$C_8H_{17}MgBr$ (из 0,6 моля *н*-$C_8H_{17}Br$) в 150 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 0,3 моля $(C_2H_5)_3SnCl$, смесь кипятят 1 час, эфир отгоняют на водяной бане, затем возвращают обратно и разлагают реакционную массу водой, подкисленной HCl. Высушенный эфирный слой обрабатывают NH_3, фильтруют и фракционируют, получают *н*-$C_8H_{17}Sn(C_2H_5)_3$ (**II**), выход 70%, т. кип. 135—138°/3—4 *мм*. Аналогично синтезированы (приведены R, R' выход в %, т. кип. °С/*мм*): $(C_2H_5)_3$, *н*-C_4H_9, 76, 73—75°/4; $(C_2H_5)_3$, *н*-C_6H_{13}, 63, 102—104/0,75, $(C_2H_5)_3$, *н*-$C_{12}H_{25}$, 33, 158—164/1,1; $(CH_3)_3$, *н*-C_4H_9, 71, 150—158/764; $(CH_3)_3$, *н*-C_8H_{17}, 98, 102—118/12; $(CH_3)_3$, *н*-$C_{12}H_{25}$, 15,5, 158—160/14; $(C_2H_5)_2$, (*н*-$C_5H_{11})_2$, 75, 139—141/14. Кипячением эфир. р-ра эквимолярных кол-в **II** и J_2 10 час. получают $(C_2H_5)_2$(*н*-C_8H_{17})SnJ, выход 69%, т. кип. 132—133°/0,9 *мм*, который последовательным действием 20%-ного р-ра KOH и лед. CH_3COOH превращают в ацетат, выход 94%, т. пл. 67—69°. Аналогично получены (перечисляются R, R', выход в %, т. кип. °С/*мм* иодидов и выход в %, считая на иодид, и т. пл. соответствующих ацетатов): $(C_2H_5)_2$, *н*-C_4H_9, 46, 124—128/12, 80, 71—73°; $(C_2H_5)_2$, *н*-C_6H_{13}, 66, 98—100/0,25, 95, 64—65°; $(C_2H_5)_2$, *н*-$C_{12}H_{25}$, 56, 182—184 > 1,5, 60, 68—72°; $(CH_3)_2$, *н*-C_4H_9, 67,5, 100—103/12, 73,5, 106—108°; $(CH_3)_2$, *н*-C_8H_{17}, 36, 102—118/12, 68, 95—97°; $(CH_3)_2$, *н*-$C_{12}H_{25}$, 56,5, 156—158/1, 83, 99—102°; C_2H_5, (*н*-$C_5H_{11})_2$, 68,5, 160—164/16, 86,5, 50—53,5°. Для ацетатов приведены таблицы активности по отношению к четырем видам плесени.

Сообщение VI. Предложен метод образования Sn—C связи декарбоксилированием (ДК) солей монокарбоновых к-т. Попытка использовать для этой цели соли полуэфиров малоновой к-ты была безуспешной. При взаимодействии $(C_6H_5)_3SnCl$ (**III**) с $KOCOCH_2COOC_2H_5$ (**IV**) в спирт. р-ре получен $[(C_6H_5)_3SnOCO]_2CH_2$, т. пл. 136—137°, образующий при нагревании $(C_6H_5)_4Sn$. Взаимодействие $(C_2H_5)_3SnCl$ и **IV** дает $(C_2H_5)_3SnOCOCH_2CO \times OC_2H_5$ (**V**) с колич. выходом, однако при ДК **V** получено $(C_2H_5)_4Sn$. Аналогично $(C_4H_9)_3SnOCOCH_2COOC_2H_5$ дает $(C_4H_9)_4Sn$ (**VI**). Нагреванием в течение 3 часов при 70—80° эквимолярных кол-в **III** и $CNCH_2COOK$ (**VII**) с последующим горячим фильтрованием и упариванием в вакууме получают $CNCH_2COOSn(C_6H_5)_3$ (**VIII**), выход колич., т. пл. 140—142° (из сп.). 0,02 моля **VIII** нагревают в вакууме (140°, 25 мин.), выход $(C_6H_5)_3SnCH_2CN$ (**IX**) 49%, т. пл. 106—109° (из петр. эф.). Аналогично из $(C_4H_9)_3SnCl$ (**X**) и **VII** получают с колич. выходом неочищ. $CNCH_2COOSn(C_4H_9)_3$, ДК которого дает $(C_4H_9)_3 \cdot SnCH_2CN$ (**XI**), выход 21%, т. кип. 140—144°/1,3 *мм*. Связь $Sn-CH_2CN$ сильно полярна. Едкие щелочи образуют с **IX** и **XI** RSnOH; действие $LiAlH_4$ на **IX** и **XI** дает R_3SnH. При взаимодействии **XI** с J_2 образуются $(C_4H_9)_3SnJ$ и JCH_2CN. Из эквимолярных кол-в **IX** и J_2 (45 час. при 0° в C_6H_6 и затем при 35° до полного обесцвечивания) получен $(C_6H_5)_2Sn(CH_2CN)J$, выход 53%, т. пл. 99—100° (из петр. эф.). Отмечено, что диспропорционированием **VI** с $SnCl_4$ можно получить **X** с выходом до 94,5%, если прервать нагревание, охладить реакционную смесь в течение 45 мин. до 30°, а затем снова нагревать ее при 220—230° 1,5 часа. Сообщение III см. РЖХим., 1956, 43222. Ф. В.

74982. Фосфорорганические изоцианаты. Хейвен. (Organophosphorus isocyanates. Haven A. C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 842—843 (англ.)

Описан синтез соединений общей ф-лы $RPO(NCO)_2$, где R = C_2H_5 (**I**), $ClCH_2$ (**II**), *изо*-C_3H_7 (**III**), $C_{16}H_{33}$ (**IV**), $C_6H_5CH_2$ (**V**), C_6H_5 (**VI**), а также $C_6H_5P(NCO)_2$ (**VII**). **I**—**VI** получают из $RPOCl_2$ и AgOCN (**VIII**). Выход не превышает 50%, ввиду образования полимерных продуктов. Замена **VIII** на KOCN снижает выход. **I**—**VI** при действии воды выделяют CO_2. **I** с гидрохиноном (**IX**), резорцином (**X**), гександиолом-1,6 (**XI**) и *n*-фенилендиамином (**XII**) образует огнестойкие полимеры. Суспензию 180 *г* **VIII** в 1,5 *л* C_6H_6 кипятят 15 час. с 73,5 *г* $C_2H_5POCl_2$ (**XIII**). После фильтрования разгоняют и получают **I**, выход 48%, т. кип. 58—59°/0,7 *мм*; *бис*-метилуретан из **I** и CH_3OH, т. пл. 142—144° (из CH_3OH и эф.); *бис*-этилуретан, т. пл. 116—117°; *бис*-фенилмочевина из **I** и $C_6H_5NH_2$, т. пл. 204—205°. При р-ции **XIII** с KOCN выделяют промежуточный продукт $C_2H_5PO \cdot (Cl)NCO$ с т. кип. 45—47°/0,75 *мм*, который при нагревании с **VIII** в C_6H_6 превращается в **I**. Из 30 *г* $ClCH_2POCl_2$ и 60 *г* **VIII** в 250 *мл* C_6H_6 при кипячении 1 час получают 2 *г* **II**, т. кип. 80—82°/0,9 *мм*; *бис*-метилуретан, т. пл. 181—183° (из абс. CH_3OH); *бис*-фенилмочевина, т. пл. 199—200°. Из 32 *г* *изо*-$C_3H_7POCl_2$ и 60 *г* **VIII** в 200 *мл* CH_3CN (25—50°, 1 час) получают 6 *г* **III**, т. кип. 60—61°/1 *мм*; *бис*-метилуретан, т. пл. 163—166° (из CH_3OH и эф.); *бис*-фенилмочевина, т. пл. 192—193°. Из 68,5 *г* $C_{16}H_{33}POCl_2$ и 60 *г* **VIII** в 100 *мл* CH_3CN при перемешивании 2 часа при ~20° получают **IV** в виде вязкого масла, выделяющего CO_2 при действии воды. **V** получают из 70 *г* **VIII** в 100 *мл* CH_3CN и 47,1 *г* $C_6H_5CH_2POCl_2$ в 50 *мл* C_6H_6 при 40—50°, выход 3 *г*, т. кип. 145°/1—2 *мм*; *бис*-метилуретан, т. пл. 179—181° (из CH_3OH-эф.); *бис*-фенилмочевина, т. пл. 188—193°. Из $C_6H_5POCl_2$ получают неочищ. **VI**, который полимеризуется при перегонке; *бис*-фенилмочевина, т. пл. 192—193°. Добавляют по каплям суспензию 60 *г* **VIII** в 100 *мл* C_6H_6 к 35,4 *г* $C_6H_5PCl_2$, смесь кипятят 1,5 часа, фильтруют и разгоняют и получают 5 *г* **VII**, т. кип. 118—122°/3 *мм*; *бис*-метилуретан, т. пл. 161—163°; *бис*-фенилмочевина, т. пл. 175—178°. При смешении 4 *г* **I** с 2,68 *г* **XII** происходит экзотермич. р-ция. После нагревания 1,5 часа при 90° получают полимер, нерастворимый в воде, спирте и пиридине с т. пл. > 300°. Из **I** и **IX** после нагревания при 225° получают хрупкий стекловидный не горючий полимер. Из **I** и **X** в среде толуола получают полимер с т. пл. 75°. Из **I** и **XI** при 250° образуется белый полимер, не растворимый в воде, частично растворимый в кипящем спирте. С. И.

74983. Получение амидов арилфосфиновых кислот. III. Амиды вторичных аминов. Фридман, Док (The preparation of amides of arylphosphonic acids. III. Amides of secondary amines. Freedman Leon D., Doak G. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6635—6637 (англ.)

При р-ции *n*-$NO_2C_6H_4POCl_2$ (**I**) с вторичными аминами (ВА) получают диамиды общей ф-лы *n*-$NO_2C_6H_4POR_2$ (**II**) или ангидриды фосфонамидов $[n\text{-}NO_2C_6H_4PO(NR_2)]_2O$ (**III**). При гидрировании **II** со скелетным Ni получают *n*-$NH_2C_6H_4POR_2$ (**IV**). Перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С для **II**: $N(CH_2)_2$, 90, 107—110; $N(CH_2)_4$, 74, 67,5—69,5; $N(CH_2)_5$, 71, 139—142 (из водн. сп.); $N(CH_2CH_2)_2O$, 68, 204—206,5; $N(C_2H_5)_2$, 39, 88—92; для **IV**: $N(CH_2)_4$,

65, 191—193 (из водн. сп.); $N(CH_2)_5$, 84, 198—201 (из водн. сп.): для **III** (после выхода указан р-ритель в р-ции): C_2H_5, 6—19 (CCl_4-C_6H_6), 0—30 (ацетон (**V**)), 116,5—118,5 (из сп.): *н*-C_3H_7, 0—24 (в **V**), 77—80; *изо*-C_3H_7, 0—44 (в **V**), >200; *изо*-C_4H_9, 0—64 (в **V**), 125—128,5; 2-метилпиперидин, 29, 33 (CCl_4) 170,5—173. **II** получают в CCl_4 или в **V** (при $R = N(C_2H_5)_2$). **II** ($R = N(CH_2)_2$) получают при добавлении р-ра 4,70 *г* **I** в 150 *мл* CCl_4 при охлаждении к р-ру 4,5 *г* (избыток) $(CH_2)_2NH$ в 50 *мл* CCl_4. Для получения **III** ($R = C_2H_5$) к 8,9 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ в 25 *мл* **V** добавляют 5,18 *г* **I** в 100 *мл* **V** и смесь кипятят 1 час. Образование **III** при р-ции **I** и ВА объясняется гидролизом промежуточного продукта *n*-$NO_2C_6H_4PO(NR_2)Cl$ влагой воздуха. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 35926. В. Г.

74984. Фосфафлуореновая кислота. Фридман, Док (Phospafluoanic acid. Freedman Leon D., Doak G. O.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 2, 238—239 (англ.)

Фосфафлуореновая к-та (**I**) получена из $(o\text{-}BrC_6H_4)_2POOH$ (**II**). 9,4 *г* **II** и 6 *г* 1%-ного $Pd/CaCO_3$ добавляют к смеси 80 *мл* 1,25 н. KOH и 90 *мл* CH_3OH и смесь кипятят 48 час. при размешивании. Фильтрат упаривают до ~80 *мл*, подкисляют 10 *мл* конц. HCl и твердый продукт отделяют и растворяют в 20 *мл* горячего 10%-ного NaOH. Na-соль **I** отделяют и подкислением получают **I**, выход 41%, т. пл. 253—257° (дважды из сп.). Приведен УФ-спектр **I** (сравнивается со спектром арсафлуореновой к-ты). В. Г.

74985. О взаимодействии диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. IX. Ди-*трет*-(β', β', β'-трихлор)-бутиловые эфиры замещенной α-оксиметилфосфиновой кислоты. Абрамов В. С., Хайруллин В. К., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 811—813

При р-ции $[(CH_3)_2(CCl_3)C{-}O]_2P(O)H$ (**I**) с альдегидами или кетонами получают эфиры общей ф-лы $[(CH_3)_2(CCl_3){-}C{-}O]_2P(=O)C(OH)RR'$ (**II**). Синтезированы следующие **II** (приводятся R, R', выход в %, т. пл. °C, р-ритель при кристаллизации: H, CH_3, 88, 118,5—120, лигр.; H, C_2H_5, 82, 126—127, лигр.; H, C_3H_7, 62, 133—134, 60%-ный сп.; H, C_4H_9, 52, 84—87, бзл.; H, *изо*-C_4H_9, 84,5, 134—135, 60%-ный сп.; H, CCl_3, 92, 176—177; ацетон; H, C_6H_5, 96, 164, хлф.; H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 85, 161—162, 96%-ный сп.; H, *o*-HOC_6H_4, 93, 143—144, 80%-ный сп.; H, *м*-$O_2NC_6H_4$, 80, 161—162, 80%-ный сп., H, α-фурил, 95, 143, 90%-ный сп.; CH_3, CH_3, 98, 147, ацетон; CH_3, C_2H_5, 42,6, 140, 70%-ный сп.; CH_3, C_6H_5, 38, 140—140,5; 80%-ный сп. Получены также **II** из **I** и циклопентанона, выход 89%, т. пл. 166—166,5° (из хлф.), и **II** из **I** и циклогексанона, выход 96%, т. пл. 168,5—169° (из хлф.). Катализатором во всех р-циях служил свежеприготовленный насыщ. р-р CH_3ONa в CH_3OH. В отсутствие катализатора р-ция протекает значительно медленнее. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 6861. С. И.

74986. Эфиры алкилтионфосфиновых и алкилтиолфосфиновых кислот. Кабачник М. И., Мастрюкова Т. А., Курочкин Н. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 2, 193—198

$(RO)_2P(S)R'$ (**I**) получены из $(RO)_2PSNa$ (**II**) и $R'X$ (РЖХим, 1953, 1596). Перечисляются R, R'X, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, CH_3J, 42, 76,5—78/13, 1,4610, 1,0553; C_2H_5, C_2H_5Br, 48, —, —, —; C_2H_5, C_3H_7Br, 24, 63,5—65,5/2, 1,4596, 1,0158; C_2H_5, C_4H_9Br, 46, 74,5—77,5/2,5, 1,4600, 1,0004; C_2H_5, $C_6H_5CH_2Cl$, 34, —, —, —; C_4H_9, CH_3J, 41, 72—74/1, 1,4535, 0,9848; C_4H_9, C_2H_5Br, 65, —, —, —. При перегруппировке по методу Пищимуки **I** с RBr (нагревание в запаянной трубке) получают $R'P(O)(OR)(SR)$ (**III**) (перечисляются R, R', соотношения **I** и RBr в молях, т-ра в °C, время р-ции в час., выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, CH_3, 1 : 3, 140—150, 10, 31, 106—108,5/18, 1,4718, 1,0904; C_2H_5, C_2H_5, 5 : 23, 155—165, 4, 33, —, —, —; C_2H_5, C_3H_7, 3 : 2,8, 190—200, 4, 52, 85—86,5/3, 1,4733, 1,0447; C_2H_5, C_4H_9, 1 : 2, 180—190, 6, 30, 98,5—100/2,5, 1,4728, 1,0262; C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 3,3 : 9, 170—180, 8, 134—136/2, 1,5350, 1,1263; C_4H_9, CH_3, 1 : 4, 160—170, 10, 22, 102—104,5/1,5, 1,4664, 1,0068; C_4H_9, C_2H_5, 7 : 12, 170—180, 7, 14, 92—94/2, 1,4660, 0,9951. Из RONa и $(RO)_2PHS$ готовят **II** и при охлаждении добавляют по каплям R'X, нагревают при перемешивании 2—3 часа при 70—80°. Для доказательства строения **III** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$) получен при действии на 0,1 моля C_2H_5SNa в эфире $CH_3P(O)(OC_2H_5)Cl$ (из 0,15 моля CH_3POCl_2, 0,16 моля $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 0,15 моля C_2H_5OH в эф. не выделялся), выход 1,8 *г* т. кип. 110—111°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4743, d_4^{20} 1,0940. **II** ($R = R' = C_2H_5$) получен аналогично из $C_2H_5POCl_2$, выход 64%, т. кип. 64°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4721, d_4^{20} 1,0717. В. Г.

74987. Из области органических инсектофунгицидов. XVIII. Новый метод получения эфиров хлор- и дихлортиофосфорных кислот. Баканова З. М., Мандельбаум Я. А., Мельников Н. Н., Свенцицкий Е. И. **XIX. Синтез смешанных эфиров дитиофосфорной кислоты, содержащих амидную группу в алифатическом эфирном радикале.** Швецова-Шиловская К. Д., Мельников Н. Н., Мартемьянова Н. И., **XX. Синтез смешанных эфиров тиофосфорной кислоты, содержащих гетероциклические радикалы.** Швецова-Шиловская К. Д., Мельников Н. Н., Грапов А. Ф., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 494—495, 496—498; № 3, 808—810.

Сообщение XVIII. $C_2H_5OPSCl_2$ (**I**) и $(C_2H_5O)_2PSCl$ (**II**) получены р-цией $(C_2H_5O)_3Al$ (**III**) и $PSCl_3$. К 17 *г* $PSCl_3$ прибавляют р-р **III** (получен из 0,5 *г* Al и 3 *г* абс. спирта в 8 *мл* C_6H_6 при активировании $(CH_3COO)_2Hg$ и J_2) при охлаждении и перемешивании, далее нагревают (3 часа, 50°), по охлаждении промывают слабым р-ром HCl; выход **I** 40%. Аналогично получают **II**, выход 42%.

Сообщение XIX. В поисках инсектицидов с системным действием (СД) получены $(RO)_2PSSCH(R''')NR'COOR''$ (**IV**) р-цией Манниха $(RO)_2PSSH$ (**V**) с RCHO (**VI**) и $R'NHCOOR''$ (**VII**). Для **I** перечисляются (при $R''' = H$) R, R', R'', выход в %, т-ра кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, H, C_2H_5, 36,3, 107—110/0,2, 1,5091, 1,3498; C_2H_5, H, C_2H_5, 42,0, 64—68/0,65, 1,4990, 1,1904; *н*-C_3H_7, H, C_2H_5, 60,7, 82/0,075, 1,4912, 1,0866; *изо*-C_4H_9, H, C_2H_5, 46,6, 122—124/0,175, т. пл. 22; C_2H_5, CH_3, C_2H_5, 20,8, 107—114/0,15, 1,5041, 1,1814; C_4H_9, CH_3, C_2H_5, 53,7, 145—152/0,45, 1,4870, 1,0675; *изо*-C_4H_9, CH_3, C_2H_5, 67,7, 124—127/0,2, 1,4840, 1,0591; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 52,5, 108—113/0,18, 1,4807, 1,0301; C_2H_5, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 65, 112—120/0,18, 1,4867, 1,1182; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 39,2, 113—120/0,15, 1,4820, 1,0560; C_4H_9, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 70,5, 136—140/0,18, 1,4890, 1,0718; C_4H_9, H, C_2H_5, 80,6, 100/0,20, 1,5000, 1,2523 (при $R''' = CH_3$); C_2H_5, H, C_2H_5, 44, 74—83/0,1, 1,4896, 1,1592; *изо*-C_3H_7, H, C_2H_5, 39,6, 90—93/0,4, 1,4744, 1,1008; *изо*-C_4H_9, H, C_2H_5, 43,3, 95—114/0,3—0,4, 1,4906, 1,0845; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, 25,4, 70—71/1, 1,4980, 1,1826; C_3H_7, C_2H_5, C_2H_5, 18,8, 75—85/0,3, 1,4925, 1,0703; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, C_2H_5 33, 99/1, 1,4780, 1,0793; *изо*-C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5, 61, 92—103/0,3, 1,4855, 1,0554; CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 30, 65—75/0,3, 1,4973, 1,0595. К смеси **VI** и **VII** при перемешивании добавляют **V** и оставляют стоять при ~20° 1—3 суток. В-во экстрагируют C_6H_6, р-р C_6H_6 промывают водой. **I** обладает слабым контактным действием и некоторые **IV** сильным СД, приближающимся к действию октаметила.

Сообщение XX. В поисках новых инсектицидов получены эфиры тиофосфорной к-ты с гетероциклич. радикалами $CH = C(OR) - NR' - N = CCH_3$ (**VIII**),

$R'C = NC(OR) = CH - C(CH)_3 = N$ (**IX**), $S = C - NHC(OR) = CHC(CH_3)C = N$ (**X**) и $OCH = CH - CH = CCH_2(OR)$ (**XI**) (R везде $= P(S)(OC_2H_5)_2$). Перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: **VIII** (R' = H), 27, 102—104/0,08, 1,4980, 1,0870; **VIII** ($R' = C_6H_5$), 42, 125—126/0,1, 1,5572, 1,1773; **IX** ($R' = CH_3$), 25, 93—95/0,13, 1,5010, 1,1455; **IX** ($R' = C_2H_5$), 28, 87—92/0,06—0,07, 1,4983, 1,1350; **IX** ($R' = н\text{-}C_3H_7$), 34, 78/0,05, 1,4941, 1,1111; **IX** ($R' = изо\text{-}C_3H_7$), 29, 85—90/0,05, 1,4922, 1,1088; **X**, 9, 132—133/0,3, 1,5364, 1,1577; **XI**, 10, 87—92/0,09—0,1, 1,5001, 1,0820. Для получения **IX** 0,038 моля 2-алкил-4-метилпиримидинона-6 с 0,036 моля K_2CO_3 в 70 *мл* толуола кипятят 2 часа и воду отгоняют с толуолом. Добавляют 0,037 моля $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$ (**XII**), кипятят 20 час. и обрабатывают смесь водой. Аналогично получают **VIII**. Для получения **XI** к р-ру 5 *г* фурфурилового спирта, 4 *мл* C_5H_5N и 5 *мл* C_6H_6 добавляют 10 *г* **XII** при охлаждении и далее нагревают 2 часа. **VIII — XI** довольно активные инсектициды, но уступают тиофосу. Сообщение XVII см. РЖХим, 1956, 3953. В. Г.

74988. Азотистые соединения фосфорной и фосфиновых кислот. II. Гидразиды фенилфосфиновой и фенилтиофосфиновой кислот. Смит, Гер, Аудрит (Nitrogen compounds of the phosphoric and phosphonic acids. II. Hydrazides of phenylphosphonic and phenylphosphonothionic acids. Smith W. C., Gher Ralph Jr., Audrieth L. E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 113—114 (англ.)

Дигидразиды фенилфосфиновой (**I**) и фенилтиофосфиновой (**II**) к-т получены из хлорангидридов этих к-т и гидразина (**III**). Присутствие в **I** и **II** остатка $NH_2—NH—$ доказано получением из них и кетонов или альдегидов производных, отвечающих общим ф-лам $C_6H_5PO(NHN{=}CR_2)_2$ (**IV**) и $C_6H_5PS(NHN{=}CR_2)_2$ (**V**). С $ClCOOC_2H_5$ **I** и **II** дают N^2, $N^{2'}$-дикарбэтоксипроизводные. **I** и **II** образуют монопикраты и дихлоргидраты. К 0,66 моля **III** прибавляют 0,15 моля $C_6H_5POCl_2$ (в эфире, перемешивание, 0—15°). Эфирный слой сливают, остающийся полутвердый продукт трижды промывают эфиром. 20 *г* неочищ. продукта обрабатывают 50 *мл* горячего абс. спирта и фильтруют. Из р-ра выделяют **I**, выход 23,7%, т. пл. 131°. Из **I** с *n*-метоксибензальдегидом, *n*-хлорацетофеноном и ацетоном получены соответствующие **IV**. даны т. пл. °С, р-ритель). 171, $CHCl_3$; 201, абс. спирт.; 170, ацетон. Из $C_6H_5PO(OC_3H_7\text{-}н)_2$ и **III** в присутствии воды получен $C_6H_5PO(OC_3H_7)OH \cdot N_2H_4$, т. пл. 77°. Р-р 0,326 моля $C_6H_5PSCl_2$ в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют к 2,85 моля **III** в 600 *мл* $CHCl_3$ (перемешивание 75 мин., 0—10°) и нагревают до образования двухслойной жидкости, выход **II** 82%, т. пл. 115° (из сп.); монопикрат, т. пл. 165—166° (разл., из сп.), дихлоргидрат, т. пл. 172° (разл., из сп.). Из **II** и ацетона, *n*-хлорацетофенона и циклогексанона получены соответствующие **V**; даны т. пл. в °С; р-ритель: 155, спирт; 162, абс. спирт; 133, спирт. Из **II** и $ClCOOC_2H_5$ получен $C_6H_5PS(NHNHCOOC_2H_5)_2$, т. пл. 133°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65000. Ю. З.

74989. Некоторые фосфаты алифатических диаминов. Маст, Эспер (Some phosphates of aliphatic diamines. Mast Roy C., Oesper Ralph E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6513—6515 (англ.)

Получены соли H_3PO_4 (**I**) и $H_4P_2O_7$ (**II**) и диаминов $NH_2(CH_2)_2NH_2$ (**III**), $NH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$ (**IV**), $NH_2(CH_2)_3NH_2$ (**V**), $NH_2(CH_2)_2CH(NH_2)CH_3$ (**VI**). Водн. р-р **III** добавляют к **I** до pH 3,5. Р-р охлаждают и добавляют спирт. Для соли **I** и **III** (2 : 1) т-ра разл. 177°. Другие соли получены аналогично. Перечисляются для солей к-та, амин, их соотношение, pH среды при получении и т-ра разл. °С: **I**, **III**, 1 : 1, 8—9, 246; **II**, **III**, 1 : 1, 2,7, 170; **II**, **III**, 2 : 3, 6,5, 220 (с 2 H_2O); **II**, **III**, 1 : 2, 10,5, 245; **I**, **IV**, 1 : 1, 9, 216 (с H_2O); **II**, **IV**, 1 : 2, 5—11, 215 (с 0,5 H_2O); **I**, **V**, 2 : 1, 3,5, 163; **I**, **V**, 1 : 1, 8, 225 (с H_2O); **II**, **V**, 1 : 2, 10, 225; **I**, **VI**, 1 : 1, 9, 232; **II**, **VI**, 1 : 2, 10,5, 230. Соль **I** и **III** (1 : 1) с **III** не реагирует. В. Г.

74990. О синтезе некоторых галоидированных металлорганических соединений. Ван-дер-Келен (Remarques sur la synthèse de quelques composés halogénés organométalliques. Van der Kelen G. P.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 3-4, 343—349 (франц.; рез. англ.)

Описаны синтезы $(CH_3)_2AsX$, где X = Cl (**I**), Br (**II**) и J (**III**), и CH_3AsX_2, где X = Cl (**IV**) и Br (**V**). Синтезированы $In(CH_3)_3$ (**VI**), а также $((CH_3)_2AlX)_2$, где X = Cl (**VII**), Br (**VIII**) и J (**IX**), и $(CH_3AlX_2)_2$, где X = Cl (**X**) и Br (**XI**) в стекле при атмосферном давлении. К 50 *мл* 37%-ной HCl (или 45 *мл* 60%-ной HBr) прибавляют 0,2 моля $(CH_3)_2AsO(ONa) \cdot 3H_2O$ (**XII**). NaCl(NaBr) отделяют фильтрованием (р-р А). К 75 *мл* 37%-ной HCl (или 75 *мл* 60%-ной HBr) добавляют 0,2 моля $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и фильтруют (р-р Б). Половину Б смешивают с А и нагревают до 45° (в случае **II** до 60°), после чего добавляют при 40° остаток Б. Выход **I** 70%, т. кип. 106,5°/765 *мм*, выход **II** 68%, т. кип. 128—129°/760 *мм*. Подкисляют H_2SO_4 смесь 65 *г* **XII** в 35 *мл* воды и 50 *г* KJ в 40 *мл* воды. Разбавляют водой и пропускают SO_2 до прекращения выделения масла; выход **III** 65%, т. кип. 154—155°. Подкисляют H_2SO_4 водн. р-р 97 *г* $CH_3AsO(ONa)_2 \cdot 6H_2O$, добавляют крупинку KJ и разбавляют равным объемом конц. HCl. После фильтрования насыщают SO_2; выход **IV** 70%, т. кип. 130,7—131,5°. При замене HCl на 60%-ную HBr получают **V**, выход 80%, т. кип. 181±0,5°/758 *мм*, т. пл. —70°. Получение **VI** проводят в токе сухого CO_2. К 33 *г* In добавляют 54 *г* $Hg(CH_3)_2$ (**XIII**), 0,2 *г* $HgCl_2$ и незначительное кол-во J_2 и Mg и нагревают при 100° 10 час. Затем охлаждают реакционный сосуд ледяной водой и отгоняют током CO_2 непрореагировавший **XIII** в приемник, охлаждаемый жидким воздухом. Остатки **XIII** отгоняют несколько часов при ~20°, после чего при т-ре бани 70° и вакууме 3—4 *мм* перегоняют **VI** в приемник, охлаждаемый жидким воздухом, выход **VI** 30%, т. пл. 83°. Получение **VII—XI** проводилось в атмосфере чистого N_2, так как они воспламеняются на воздухе и разлагаются водой и CO_2. Пропускают ток сухого CH_3Cl через вертикальную стеклянную колонку с рубашкой, содержащую стружку из сплава 92% Al и 8% Cu, промытого CCl_4 с добавкой Al_2Br_6 как катализатора. Т-ру поддерживают 75°. Несоблюдение этих условий приводит к взрыву. Р-ция заканчивается через 20 час. После разгонки продуктов р-ции получают **VII**, т. кип. 92—93°/200 *мм*, и **X**, т. кип. 94,5—95°/100 *мм*, т. пл. 72°. Для дополнительной очистки **VII** обрабатывают NaCl, образующим со следами примеси **X** малолетучее соединение. **X** очищают дополнительной сублимацией в вакууме при 0,01 *мм*. При замене CH_3Cl на CH_3Br получают **VIII**, т. кип. 54°/17 *мм* (очищают NaBr и перегонкой), и **XI**, т. кип. 93°/16 *мм* (очищается повторной сублимацией). Кипятят эквимолярные кол-ва CH_3J с Al-пудрой в присутствии следов J_2. Через 4 часа поднимают т-ру до 200°. После охлаждения и разгонки получают **IX**, т. кип. 80,5—81°/16 *мм*. С. И.

74991. Селеносемикарбазид и его производные. I. Изомеризация селеноцианата гидразина в присутствии карбонильных производных. Хюлс, Ренсон (La sélénosemicarbazide et ses dérivés. I. Isomérisation du sélénocyanate d'hydrazine en présence de dérivés carbonylés. Huls R., Renson M.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 5-6, 511—522 (франц.)

Селеносемикарбазоны типа $NH_2CSeNHN = CRR'$ (**I**) получены действием моноселеноцианата гидразина (**II**) на кетоны или альдегиды. Механизм р-ции: $RR'CO \to RR'C = NN = CRR' \xrightarrow{H_2O} RR'C = NNH_2 \xrightarrow{HSeCN}$ **I**. Р-р 0,19 моля KSeCN в миним. кол-ве воды смешивают с 0,21

моля 10%-ного гидразингидрата (**III**) и к этой смеси прибавляют по каплям при перемешивании 0,19 моля 3,8 н. HCl. К р-ру **II** прибавляют 0,26 моля ацетона (начальная pH смеси 3,7), нагревают 1 час и фильтруют. Из охлажд. фильтрата выделяют **I** ($R = R' = CH_3$) (**IV**), маточный р-р нагревают 1 час; при охлаждении и подкислении получают добавочное кол-во **IV**; общий выход после перекристаллизации из спирта 27%, т. пл. 185°. При начальной pH 7 в реакционной смеси **IV** не образуется, при pH 2,6 выход **IV** составляет 10%. При нагревании 4 часа в присутствии **II** и HCl при pH 5 из **IV** получен селеносемикарбазид (**V**), выход 26%, т. пл. 180°. Аналогично **IV**, из 0,062 моля CH_3CH_2CHO получен **I** ($R = C_2H_5$, $R' = H$), выход 1,5 *г*, т. пл. 168° (из толуола). При р-ции с метилэтилкетоном для получения гомогенного р-ра добавляют спирт, выход **I** ($R' = CH_3$, $R' = C_2H_5$) 21%, т. пл. 176° (из сп.). При взаимодействии р-ра **II** с $CH_3CH_2CH_2CHO$ (**VI**) **I** не получается, вместо него выделен **V** с выходом 20%. **I** ($R = C_3H_7$, $R = H$) (**VII**), т. пл. 120° получен осторожным нагреванием 0,2 *г* **V** с 0,15 *г* **VI** в спирте; выход 0,2 *г*. Гидролизом **VII** получают **V**, выход 56%. При нагревании 2 часа водн. р-ра диметилкетазина и **V** получают **IV**, выход 46%. Попытки получения **V** из CSe_2 и NH_3, а также из селеномочевины и гидразина не удались.
Ф. В.

74992. **Получение симметричных диарилтеллуридов из тетрагалогенидов теллура и арилмагнийгалогенидов.** Рейнбольдт, Петраньяни (Darstellung symmetrischer Diaryl-telluride aus Tellurhalogeniden und Arylmagnesiumhalogeniden. Rheinboldt Heinrich, Petragnani Nicoló), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1270—1276 (нем.)

Диарилтеллуриды легко и с хорошими выходами могут быть получены взаимодействием TeX_4 (X = галоид) с ArMgX. К охлажд. суспензии 0,05 моля порошка TeJ_4 в 150 *мл* абс. эфира добавляют за 40 мин. р-р 0,25 моля C_6H_5MgBr в 10 *мл* эфира и 200 *мл* C_6H_6. После нагревания 2 часа разлагают р-ром NH_4Cl и из отфильтрованного, промытого и высушенного эфирного слоя отгоняют р-ритель. Полученное масло растворяют в CCl_4, обрабатывают SO_2Cl_2 и осаждают петр. эфиром $(C_6H_5)_2TeCl_2$, выход 96,1%. Из $TeCl_4$ выход $(C_6H_5)_2TeCl_2$ 91,7%, из $TeBr_4$ — 90,6%. Аналогично из 0,15 моля α-$C_{10}H_7MgBr$ и 0,025 моля $TeCl_4$ получают $(\alpha$-$C_{10}H_7)_2TeCl_2$, выход 80,3%. Ф. В.

74993. **Производные фторуглеводородов.** Хасельдине (Fluorocarbon derivatives. Haszeldine R. N.), Lect. Monogr. and Repts. Roy Inst. Chem., 1956, № 1, 1—47 (англ.)

Монография, содержащая историч. обзор развития химии фтора, методы получения и свойства галоидированных фторуглеводородов, их использование в нуклеофильных и свободно-радикальных р-циях, свойства фторуглеводородов, содержащих функциональные группы, присоединение фторуглеводородных радикалов к непредельным системам, а также методы синтеза и свойства перфторалкильных производных Hg, P, As, Sb, S, O, N, Mg, Zn, Li и Si. Библ. 54 назв.
С. И.

74994. **Свободно-радикальное присоединение фтористых соединений. III. Присоединение бромхлордифторметана к олефинам.** Таррант, Лавлейс (Free radical additions involving fluorine compounds. III. The addition of bromochlorodifluoromethane to olefins. Tarrant Paul, Lovelace Alan M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 768—770 (англ.)

При взаимодействии CF_2ClBr (**I**) с $CH_2 = CHCH_3$ (**II**), $CH_3CH = CHCH_3$ (**III**), $CH_2 = C(CH_3)_2$ (**IV**) и $CH_2 = CF_2$ (**V**) в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (**VI**) соответственно получаются $CF_2ClCH_2CHBrCH_3$ (**VII**), $CF_2ClCH(CH_3)$-$CHBrCH_3$ (**VIII**), $CF_2ClCH_2CBr(CH_3)_2$ (**IX**) и CF_2ClCH_2-CF_2Br (**X**). Предполагается, что р-ция протекает по свободно-радикальному механизму. В отличии от CCl_3Br **I** с 1-хлорпропеном (**XI**) не реагирует. При действии КОН на аддукты **I** с олефинами отщепляется HBr. При восстановлении цинком продуктов присоединения **I** к олефинам группа CF_2Cl сохраняется. При нагревании (4 часа) 5,6 моля **I**, 2 молей **II** и 0,08 моля **VI** в 1,4 *л* качающегося автоклава при 100° получен **VII**, конверсия 42%, т. кип. 55—56°/55 *мм*, $n^{25}D$ 1,4194, d_4^{25} 1,5784, структура которого подтверждена восстановлением в известный $CF_2ClCH_2CH_2CH_3$ (**XII**). В описанных условиях нагревали (4 часа, 80°) 5,52 моля **I**, 1,8 моля **IV** и 0,08 моля **VI**. Получен **IX**, конверсия 22%, т. кип. 69°/86 *мм*, $n^{25}D$ 1,4281, d_4^{25} 1,4960, низкий выход которого объясняется утечкой продуктов из автоклава. Строение **IX** доказывается тем, что при действии на него основанием выделен описанный $CF_2ClCH = C(CH_3)_2$ (**XII**). В описанных для **IV** условиях из 1,5 моля **III** получен **VIII**, конверсия 73,4%, т. кип. 62°/49 *мм*, $n^{25}D$ 1,4321, d_4^{25} 1,5322. При нагревании (4 часа) 1,9 моля **I**, 0,25 моля **V** и 0,02 моля **VI** в автоклаве из спецстали при 100° выход **X** 35%, т. кип. 79°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,3669, d_4^{25} 1,7890. 5,6 моля **I**, 20 молей **XI** и 0,08 моля **VI** нагревали (4 часа) в качающемся автоклаве при 100°. Продуктов кипящих выше **XI** не образовалось. Выделено 918 *г* **I**. 115 *г* **VII**, 113 *г* Zn-пыли и 650 *мл* 1,5 *M* р-ра HCl кипятили несколько часов, получено 11 *г* **XII**, т. кип. 55,5°, $n^{25}D$ 1,3476 и 18 *г* $[CF_2ClCH_2CH(CH_3)]_2$, т. кип. 81,2°, $n^{25}D$ 1,3660, d_4^{25} 1,0647. 93 *г* **IX**, 30 *г* Zn-пыли и 170 *мл* 1,5 *M* р-ра HCl кипятили 6 час. Образовался $CF_2ClCH_2CH(CH_3)_2$, выход 65%, т. кип. 74,5—75,5°, $n^{25}D$ 1,3665, d_4^{25} 1,064 и 10 *г* **IX**. При кипячении 100 *г* **VIII**, 130 *г* Zn-пыли и 200 *мл* 1,5 *M* р-ра HCl выделен $CF_2ClCH(CH_3)CH_2CH_3$, выход 30%, т. кип. 74,5—75°, $n^{25}D$ 1,3636, d_4^{25} 1,0487. 165 *г* **VII** прибавляли по каплям к р-ру 84 *г* КОН в 250 *мл* и *изо*-C_3H_7OH и кипятили при 75°, получен $CF_2ClCH = CHCH_3$, выход 46%, т. кип. 59,5—60°, $n^{25}D$ 1,3656, d_4^{25} 1,1100. К кипящему р-ру 28 *г* КОН в 200 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям 80 *г* **IX**; выход **XIII** 78%, т. кип. 10—11°/28 *мм*. Сообщение II см. РЖХим. 1956, 68393.
М. Э.

74995. **Свободно-радикальное присоединение фтористых соединений. IV. Присоединение дибромдифторметана к фторолефинам.** Таррант, Лавлейс, Лиликунст (Free radical additions involving fluorine compounds. IV. The addition of dibromodifluoromethane to some fluoroölefins. Tarrant Paul, Lovelace Alan M., Lilyguist Marvin R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2783—2787 (англ.)

Дибромдифторметан (**I**) в присутствии перекиси бензоила (**II**) реагирует с фторэтиленом (**III**), 1,1-дифторэтиленом (**IV**), трифторэтиленом (**V**), 1-фторпропиленом (**VI**), 2-фторпропиленом (**VII**), 2-фтор-2-бутеном (**VIII**), образуя продукты присоединения 1 : 1 с **VI**, **VII**, **VIII**, а с **III**, **IV**, **V**, кроме того, продукты присоединения 2 : 1. В р-циях присоединения **I** к фторолефинам группа $CBrF_2$ идет к углероду при двойной связи, содержащему меньшее кол-во атомов фтора. Увеличение числа атомов фтора в олефинах замедляет р-цию присоединения и приводит к образованию высокомолекулярных продуктов присоединения. Имеют место две конкурирующие радикальные р-ции: 1) $CF_2BrCHXCX_2\cdot + CF_2Br_2 \rightarrow CF_2BrCH$-$XCX_2Br + CF_2Br\cdot$; 2) $CF_2BrCHXCX_2\cdot + CHX = CX_2 \rightarrow$ $\rightarrow CF_2BrCHXCX_2CHXCX_2\cdot$ У олефинов с небольшим кол-вом фтора в основном идет р-ция 1. Продукты присоединения 2 : 1 имеют строение $CF_2BrCHXCX_2CH$-XCX_2Br. Продукты присоединения превращены в фторсодержащие соединения этиленового, диенового и циклич. ряда. Возможна замена брома на водород и фтор. Многие р-ции идут с хорошими выходами и могут ис-

пользоваться для синтеза фторорганич. соединений. Р-ции присоединения **I** проводились нагреванием реакционной смеси (4 часа, 100°) в автоклаве из нержавеющей стали. Продукты выделяли фракционной разгонкой под вакуумом. При взаимодействии 1383 *г* **I** с 118 *г* **III** в присутствии 15 *г* **II** образуется 32% (на взятый **III**) 1,3-дибром-1,1,3-трифторпропана (**IX**), т. кип. 115—116°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4256, d_4^{25} 2,0875, и 10% 1,5-дибром-1,1,3,5-тетрафторпентана (**X**), т. кип. 71,5°/38 *мм*, $n^{25}D$ 1,4560, d_4^{25} 1,8259. Из 1110 *г* **I** с 78 *г* **IV** и 5 *г* **II** получено 93 *г* фракции, содержащий 1,3-дибром-1,1,3,3-тетрафторпропана (**XI**), т. кип. 42,5°/85 *мм*. $n^{25}D$ 1,3974, d_4^{25} 2,0943 и 23% 1,5-дибром-1,1,3,3,5,5-гексафторпентана, т. кип. 54,2°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,4032, d_4^{25} 2,003. 1384 *г* **I**, 108 *г* **V** и 15 *г* **II** дали 9% 1,3-дибром-1,1,2,3,3-пентафторпропана (**XII**), т. кип. 35°/78,5 *мм* $n^{25}D$ 1,3816, d_4^{25} 2,1025 и 18% 1,5-дибром-1,1,2,3,3,4,5,5-октафторпентана, т. кип. 60—63°/24,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4237, d_4^{25} 1,9254. Из 1250 *г* **I** с 88 *г* **VI** и 15 *г* **II** образуется 55% 1,3-дибром-1,1,2-трифторбутана (**XIII**), т. кип. 56°/43 *мм*, $n^{25}D$ 1,4403, d_4^{25} 1,9438. При взаимодействии 315 *г* **I** с 22 *г* **VII** и 5 *г* **II** образуется 58% 1,3-дибром-1,1,3-трифторбутана (**XIV**), т. кип. 52°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4346, d_4^{25} 1,9352. 393 *г* **I**, 33 *г* **VIII** и 5 *г* **II** дали 75% 1,3-дибром-1,1,3-трифтор-2-метилбутана (**XV**), т. кип. 65°/29,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4469, d_4^{25} 1,8414. В тех же условиях **I** с 2-трифторметилпропеном и 2-Н-пентафторпропеном (**XVI**) продукта присоединения не дает. Нагреванием в автоклаве (4 часа, 125°) 100 *г* **IX**, 40 *г* HF, 5 *г* $SbCl_5$ получено 11 *г* 3-бром-1,1,1,3-тетрафторпропана (**XVII**), т. кип. 59,2—59,5°, $n^{24}D$ 1,3441, d_4^{24} 1,7391. За 12 час. при 50° из 0,5 моля **XI**, 75 *г* SbF_3, 10 *г* Cl_2 получено 31% 3-бром-1,1,1,3,3-пентафторпропана (**XVIII**), т. кип. 47—47,3°, $n^{20}D$ 1,3228, d_4^{20} 1,784. За 4 часа при 100° из 0,5 моля **XI**, 0,42 моля SbF_3, 0,42 моля Cl_2 получено 85% 1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, т. кип. 0,5—1,0°. За 5 час. при 150° из 0,374 моля 3-бром-1,1,3,3-тетрафторпропена (**XIX**) 0,75 моля HF выделено 74% **XVI**, т. кип. —16,5°. За 18 час. при 150° из 1 моля 3-дибром-1,1-дифторпропана (**XX**), 3,5 моля HF, 6 *мл* $SbCl_5$ получено 56,5% 3-бром-1,1,1-трифторпропана (**XXI**), т. кип. 62—64°, $n^{22}D$ 1,3606, а за то же время при 135° из 236 *г* 1,3-дибром-1,1-дифторбутана, 100 *г* HF, 5,6 *мл* $SbCl_5$ получено 50% 3-бром-1,1,1-трифторбутана (**XXII**), т. кип. 84°, $n^{24}D$ 1,3740, d_4^{24} 1,521. Восстановлением 24 *г* **XVII** Zn-пылью (32 *г*) в 250 *мл* 1,5 н. р-ра HCl, (4 часа на водяной бане), получено 11,5 *г* 1,1,1,3-тетрафторпропана, т. кип. 28,5—30,0°, $n^{25}D$ 1,2765, d_4^{25} 1,2584. Из 90 *г* **XXI**, 130 *г* Zn-пыли в 700 *мл* 1,5 н. HCl за 6 час. получено 41% 1,1,1-трифторпропана, т. кип. —12°. Отгонкой при 54—60° из смеси 325 *г* Zn-пыли, 5 *г* $ZnCl_2$, 250 *мл* пропанола и 710 *г* 1,3-дибром-1,1-дифтор-2-метилбутана получено 39% 3,3-дифтор-1,3-диметилциклопропана, т. кип. 55—56°, $n^{25}D$ 1,3521, d_4^{25} 0,926. Из смеси 133 *г* 1,3-дибром-1,1-дифтор-3-метилбутана, 65 *г* Zn-пыли, 1 *г* $ZnCl_2$ и 250 *мл* пропанола отогнано 27%, 1,1-дифтор-2,2-диметилциклопропана, т. кип. 41,5—42,1°. $n^{25}D$ 1,3455, d_4^{25} 0,891. Обрабатывая 58 *г* **IX** р-ром KOH 112 *г* в 100 *мл* воды получено 41% 3-бром-1,3,3-трифторпропена, т. кип. 41—42°, $n^{25}D$ 1,3666, d_4^{25} 1,667. Из 237 *г* **XI**, р-ра KOH 168 *г* в 200 *мл* воды получено 72% 3-бром-1,1,3,3-тетрафторпропена, т. кип. 35°, $n^{25}D$ 1,3463, d_4^{25} 1,747. Из 60 *г* **XVIII** и р-ра KOH 60 *г* в 40 *мл* воды получено 62% **XVI**, т. кип. —17—16°, а из 22 *г* **XIII** и р-ра KOH 56 *г* в 100 *мл* воды получено 59% 3-бромперфторпропена-1, т. кип. 28°, $n^{25}D$ 1,3324. Из 51 *г* **XX** и р-ра KOH 56 *г* в 100 *мл* воды получено 63,6% 1-бром-1,1-дифторпропена, т. кип. 42°, $n^{25}D$ 1,3773, d_4^{25} 1,543. Из 100 *г* **XXI** и насыщ. р-ра 75 *г* KOH в этаноле получено 74,5% 1,1,1-трифторпропена-2, т. кип. —18—16°, а из 37 *г* **XXII** обработанного насыщ. спирт. р-ром KOH получено 80% 1,1,1-трифторбутена-2, т. кип. 17,7°. Нагреванием до 180° 194 *г* **XIII** и 296 *г* *трет-н*-бутиламина (**XXIV**) получено 19,8% 1,1,2-трифтор-1,3-бутадиена, т. кип. 8,5°. Из 30 *г* **XIV** и 55,8 *г* **XXIV** получено 42,3% 1,1,3-трифтор-1,3-бутадиена, т. кип. 16,9°, $n^{4}D$ 1,3464, d_4^{4} 1,113, а из 71 *г* **XV** и 111 *г* **XXIV** получено 60% 2-метил-1,1,3-трифтор-1,3-бутадиена, т. кип. 50°, $n^{25}D$ 1,3631, d_4^{25} 1,095. Г. П.

74996. Свободнорадикальное присоединение фтористых соединений. V. Реакции 1,2-дибром-2-хлор- и 1,2-дихлор- 2-иод-1,1,2-трифторэтана с фторолефинами. Таррант, Лайликуист (Free radical additions involving fluorine compounds. V. Reactions of 1,2-dibromo-2-chloro- and 1,2-dichloro-2-iodo-1,1,2-trifluoroethane with fluoroölefins. Tarrant Paul, Lilyquist Marvin R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3640—3642 (англ.)

Описаны продукты присоединения (ПП) фторолефинов к $CF_2BrCFClBr$ (**I**) и $CF_2ClCFClJ$ (**II**) и олефины и диены, полученные при дегидрогалоидировании ПП. Из **I** получены следующие ПП (перечисляются фторолефин, ПП (R везде $CF_2BrCFCl$), выход в %, т. кип. ° С/*мм*, n_D^t, d_4^t; в скобках *t* в °С): из $CH_2{=}CHF$, RCH_2CHFBr, 74, 72/32, 1,4405, 2,075 (25) и RCH_2CHFCH_2CHFBr, 6,4, 104,5/15, 1,4428, 1,946 (27), из $CH_2{=}CF_2$, RCH_2CF_2Br, 44, 70,1/50, 1,4230, 2,063 (27) и $RCH_2CF_2CH_2CF_2Br$, 23,4, 90—91/20; 1,4112; 2,014 (27), из $CHF{=}CF_2$, $RCHFCF_2Br$, 16,2, 61,5/40, 1,4330, 2,013 (23) и $RCHFCF_2CHFCF_2Br$, 20, 79,5/15, 1,3943, 2,0077 (25). Из **II** и фторолефинов получены следующие ПП (R везде $CF_2ClCFCl$); из $CH_2{=}CFCl$, RCH_2CFClJ, 45, 70/10, 1,4741, 2,075 (22), из $CHF{=}CF_2$, $RCHFCF_2J$, 79, 56/23, 1,4224, 2,110 (28), из $CH_2{=}CHCF_3$, RCH_2CHJCF_3, 95, 61/18, 1,4275, 2,013 (22), из $CF_2{=}CHCH_3$, $RCH(CH_3)CF_2J$, 89, 79,5/20, 1,4567, 1,994 (25), из $CH_2{=}C(CH_3)CF_3$, $RCH_2CJ(CF_3)CH_3$, 87, 65,5/12, 1,4418, 1,947 (22). Ниже перечисляются олефины, полученные при дегидрогалоидировании ПП из **I** (R везде $CF_2BrCFCl$) и соответствующие диены, полученные при дегалоидировании олефинов (указаны олефин или диен, т. кип. °С, n_D^t, d_4^t, в скобках *t* в °С; ИК-поглощение в μ): $RCH{=}CH_2$ (**III**), 99,5, 1,4092, 1,678 (25), 6,07; $CF_2{=}CFCH{=}CH_2$ (**IV**), 7,8—8,0, —, —, 5,53, 5,66, $RCH{=}CHF$, 97—97,3, 1,3961, 1,781 (25), 5,70, 5,93; $CF_2{=}CFCH{=}CHF$, 16,5, 1,3427, 1,342(0); 5,62, 5,80, 6,02; $RCH{=}CF_2$, 91, 1,3837, 1,838 (24), 5,72; $CF_2{=}CFCH{=}CF_2$, 15,5, —, —, 5,58, 5,78. Ниже перечисляются олефины и диены, полученные из ПП **II** (R везде $CF_2ClCFCl$): : $RCF{=}CF_2$ (**V**), 65,5—67, 1,3440, 1,615 (22), 5,60; $CF_2{=}CFCF{=}CF_2$, 7,1—7,3, —, —, 5,55, 5,64; $RC(CH_3){=}CH_2$, 100,5, 1,3746, 1,515 (22), 5,73, $CF_2{=}CFC(CH_3){=}CF_2$, 37, 1,3250, 1,289 (20), 5,59, 5,74; $RCH{=}C(CH_3)CF_3$, 109,5, 1,3675, 1,485 (20), 5,92; $CF_2{=}CFCH{=}C(CH_3)CF_3$, 71,5, 1,3531, 1,350 (22), 5,71, 5,80; $RCH{=}CHCF_3$, 87,5, 1,3472; 1,519 (23), 5,92; $CF_2{=}CFCH{=}CHCF_3$, 50,5, 1,3322, 1,389 (22), 5,68, 5,98; $RCH{=}CFCl$ (**VI**), 102,5, 1,3993, 1,586 (24), 5,95, $CF_2{=}CFCH{=}CFCl$ (**VII**), 53, 1,3894, 1,431 (24), 5,65, 6,02. Р-цию присоединения проводят в присутствии перекиси бензоила (100°, 4 часа). 1,1-Дифторпропен-1 не присоединяет **I**. Перфторпропен и 1,1,3,3,3-пентафторпропен не реагируют с **II**. Р-р 3 моля KOH в 1 *л* *н*-C_3H_7OH добавляют к нагретому $CF_2BrCFCl$-

$CHClCH_2Br$; выход **III** 68%, остальные олефины получают с водн. р-ром KOH, выходы от 39% **VI** до 71% **V**. 1 моль **III** добавляют по каплям к кипящей смеси 2 *г-атомов* Zn и 1 *г* $ZnCl_2$ в 200 *мл* пропанола-2. После разгонки на колонке выход **IV** 88%. Аналогичным путем получают остальные диены. Наихудший выход **VII** 64%. С. И.

74997. Получение и исследование фторорганических соединений. XII. Нитрование фторбензола. Ола, Павлат, Кун, Варшаньи (Synthesis and investigation of organic fluorine compounds. XII. Nitration of fluorobenzene. Oláh Gy., Pavláth A., Kuhn I., Varsányi Gy.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 3-4, 431—442 (англ.; рез. русс., нем.)
См. РЖХим, 1956, 39626.

74998. Некоторые фторзамещенные феноксиуксусных кислот. Классенс, Схот (Some fluoro-substituted phenoxyacetic acids. Klaassens K. H., Schoot C. J.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 3, 186—189 (англ.)

Проведен синтез трех фторзамещ. феноксиуксусных к-т, являющихся ростовыми в-вами. 2,4-Дихлор-5-фторфеноксиуксусная к-та (**I**) была получена следующим образом: 2-фторанизол при нагревании с $AlCl_3$ в бензоле был превращен в 2-фторфенол (**II**). Хлорированием **II** при 50° с колич. выходом получен 2,4-дихлор-6-фторфенол (**III**), т. кип. 89°/10 *мм*. При кипячении р-ра 11 *г* **III** и 6 *г* $ClCH_2COOH$ в 80 *мл* 2 н. NaOH и подкислении смеси выделялись кристаллы **I**, т. пл. 136° (из бзл.). Исходным в-вом в синтезе 2,4-дихлор-3-фторфеноксиуксусной к-ты (**IV**) служил 2,6-дихлоранилин, из которого по р-ции Шимана получен 1,3-дихлор-2-фторбензол (**V**), т. пл. 39°. **V** нитровали HNO_3 (*d* 1,52) при 50—60°, полученный 1,3-дихлор-2-фтор-4-нитробензол восстанавливали $SnCl_2$ в HCl до 2,4-дихлор-3-фторанилина (**VI**), т. пл. 87° (из 50%-ного сп.). **VII** диазотировали в р-ре H_2SO_4 (*d* 1,84), после разложения смеси кипящим водн. р-ром $CuSO_4$ с выходом 65% был выделен 2,4-дихлор-2-фторфенол (**VII**), т. пл. 62—63°. 10 *г* **VII** и 14,1 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ нагревали на водяной бане 1 час с р-ром C_4H_9ONa (из 1,3 *г* Na и 30 *мл* бутанола). После омыления эфирного слоя водн. р-ром NaOH (2 часа) выделена **IV**, т. пл. 149—150° (из воды). В синтезе 2,4-дихлор-5-фторфеноксиуксусной к-ты (**VIII**) исходили из 3-фторнитробензола, который восстанавливали $SnCl_2$ в HCl при нагревании. Выход 3-фторанилина (**IX**) 70%, т. кип. 71—72°/10 *мм*. При диазотировании **IX** и разложении диазосоединения кипячением получен 3-фторфенол (**X**), выход 65%, т. кип. 178°. 10,7 *г* **X** нагревали с 20 *мл* 33%-ного р-ра NaOH и 25 *мл* 50%-ного р-ра $ClCH_2COOH$ (6 час. на водяной бане), выход 3-фторфеноксиуксусной к-ты (**XI**) 80%, т. пл. 113°. Хлорированием в р-ре CH_3COOH **XI** была превращена в **VIII**, выход 52%, т. пл. 148°. **I** и **VIII** сильно стимулируют рост растений; **IV** обладает слабой активностью. Н. К.

74999. Перфторалкилалюминиевые комплексы. Хауптшейн, Саджома, Стокс (Perfluoroalkyl aluminium complexes. Hauptschein Murray, Saggiomo Andrew J., Stokes Charles S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 680—682 (англ.)

Реакция C_3F_7J (**I**) с $LiAlH_4$ (**II**) протекает через образование промежуточных комплексов согласно ур-ниям: **I** + **II** → $LiAl(C_3F_7)H_2J$ (**III**) + H_2; **III** + **I** → $LiAl(C_3F_7)HJ_2$ (**IV**) + C_3F_7H (**V**); **IV** + **I** → $LiAl(C_3F_7)_2J_2$ + HJ. Разб. эфир р-р **III** получают взаимодействием эквимолярных кол-в **I** и **II** при —78°. В конц. р-рах р-ция частично доходит до образования **IV**. Кипячение эфир. р-ра **III** ведет к образованию сложных продуктов взаимодействия **III** с эфиром. При упаривании эфира **III** целиком разлагается. При действии воды на эфир. р-р **III** образуются **V**, LiJ, $Al(OH)_3$ и H_2. Действием **II** на CF_3J получают $LiAl(CF_3)H_2J$, дающий при обработке водой CH_4, CHF_3, H_2, $Al(OH)_3$, AlF_3 и LiJ. Ф. В.

75000. Синтез органических веществ, меченных радиоактивными изотопами. Уэно (同位元素標識有機化合物の合成. 上野景平), 化學と工業, Kагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, **8**, № 11, 460—465 (япон.)
Обзор. Библ. 8 назв. М. В.

75001. Триолеин-H^3. Кричевский, Мак-Кандлесс, Нолл, Эйдинов (Triolein-H^3. Kritchevsky David, McCandless R. F. J., Knoll Joseph E., Eidinoff Maxwell L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6655—6656 (англ.)

Описан синтез меченого тритием триолеина путем р-ции обмена H_2^3O и жира. 1 *г* PtO_2 восстанавливают в стеклянной трубке водородом в присутствии 1 *мл* H_2^3O, трубку заполняют азотом, помещают туда 6 *г* триолеина, 15 *мг* KOH и 5 *мл* H_2^3O с радиоактивностью *a* 8,8 *мкюри/мл*, эвакуируют, запаивают и нагревают 28 час. при 130°. Выделено 5,2 *г* триолеина с *a* 16,9 *μкюри/г*, омыление которого дает олеиновую к-ту с *a* 14,8 *μкюри/г* и глицерин с *a* 0,10 *μкюри/г*. Стеариновой к-ты среди продуктов омыления нет. А. К.

75002. Получение D_3-метанола и фтористого D_3-метила. Эджелл, Партс (Synthesis of methyl-d_3 alcohol and methyl-d_3 fluoride. Edgell Walter F., Parts L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5515—5517 (англ.)

Изучена р-ция восстановления CO_2, фосгена и 1,2-пропиленкарбоната (**I**) действием $LiAlH_4$ с целью нахождения способа получения CD_3OH, и р-ция восстановления CBr_3F для получения CD_3F. Практически интересные результаты получены лишь при восстановлении **I**, из которого CD_3OH получен с выходом 89,6%, считая на **I**, или 81,5% на $LiAlD_4$. CD_3OH переведен в *n*-толуолсульфонат (выход 82,4%), который при р-ции с KF дал CD_3F (выход 80,5%); изотопный состав: CD_3F 94,4; CD_2HF 5,2; CDH_2F 0,4(± 0,5%). В. С.

75003. О замещении оксимного водорода дейтерием. Борелло, Коломбо (Sulla sostituzione dell'idrogeno ossiminico con il deuterio. Borello Enzo, Colombo Marina), Ricerca scient., 1955, **25**, № 10, 2899—2900 (итал.)

Для полного замещения дейтерием оксимного водорода глиоксима, метилглиоксима, диметилглиоксима и метилэтилглиоксима соответствующие оксимы были превращены в Na-соли путем обработки спирт. р-ром C_2H_5ONa на холоду. Na-соли осаждались и промывались безводн. эфиром, сушились (при 110° или в эксикаторе над $CaCl_2$ или H_2SO_4) и растворялись в D_2O. Дейтерированные оксимы осаждались током CO_2 и перекристаллизовывались из D_2O. Полнота дейтерирования контролировалась методом абсорбционной ИК-спектроскопии. Б. К.

75004. Синтезы 1,5-дибромпентана ($C^{14}_{(1)}$) и *n*-оксибензнитрила ($C^{14}N$) и их применение для приготовления радиоактивного 1,5-бис-(*n*-амидинофенокси)-пентана (ломидина, пентамидина, 2512 R. P.). Пиша, Баре, Одино (Syntèses du dibromo-1,5-pentane (^{14}C — 1), du *p*-hydroxybenzonitrile (cyano ^{14}C) et leur emploi pour la pr paration, de *bis*-(*p*-amidino phénoxy)-1,5 pentane (lomidine, pentamidine, 2512 R.P.) radioactif. Pichat L., Baret C., Audinot M.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 151—156 (франц.)

С целью выяснения механизма биологич. действия диметансульфоната 1,5-*бис*-(*n*-амидинофенокси)-пентана, применяемого для лечения сонной болезни, синтезированы два его радиоактивных препарата *n*-$NH_2(NH{=})CC_6H_4{=}OC^{14}H_2(CH_2)_4OC_6H_4C({=}NH)NH_2\cdot 2CH_3SO_3H$ (**I**) и *n*-$NH_2(NH{=}){-}C^{14}C_6H_4O(CH_2)_5OC_6H_4C^{14}({=}NH)NH_2\cdot 2CH_3SO_3H$ (**II**) по схеме: $2n\text{-}HOC_6H_4CN + Br(CH_2)_5Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{NaOH} CNC_6H_4\cdot$

$\cdot O(CH_2)_5OC_6H_4CN \xrightarrow[HCl]{C_2H_5OH} C_2H_5O(NH=)CC_6H_4O(CH_2)_5OC_6H_4C(=NH)OC_2H_5 \cdot 2HCl \xrightarrow[CH_3SO_3H]{NH_3}$ **I** или **II**. Описано получение $Br(CH_2)_4C^{14}H_2Br$ (**III**), исходного для синтеза **I**. 20 ммолей $CH_3O(CH_2)_4MgCl$ в 75 *мл* эфира обрабатывают 10 ммолями CO_2 (из 1,99 *г* $BaCO_3$) при —20° в течение 20 мин., разлагают H_2SO_4; полученную (не выделяя) $CH_3O(CH_2)_4C^{14}OOH$ восстанавливают 25 ммолями $LiAlH_4$, получают $CH_3O(CH_2)_4C^{14}H_2OH$, выход 66% (на $BaCO_3$), последний обрабатывают HBr (газ) (1,5 часа при ~20°, 4 часа при 80—110°), выход **III** 92,5%. **I** синтезирован с выходом 32% (на $BaC^{14}O_3$), выход по радиоактивности (*a*) 31,4%. Для получения *n*-$HOC_6H_4C^{14}N$ (**IV**) диазораствор *n*-аминофенола нейтрализуют $BaCO_3$ и вливают понемногу при 90—95° в р-р никельсинеродистого калия (из $KC^{14}N$) (полученного из 4,04 ммоля $BoC^{14}O_3$) и 180 *мг* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 2 *мл* воды, нагревают 1,5 часа, по охлаждении р-р подкисляют и экстрагируют эфиром **IV**, выход 60%. Из полученного **IV** синтезируют **II**, выход 12,25% (на $BaC^{14}O_3$), выход по *a* 11,6%. $KC^{14}N$ готовят нагреванием смеси $BaC^{14}O_3$ и N_3Na или N_3K в токе азота 10 мин. от 20—380° и 10 мин. при 780° разлагают спиртом, подкисляют и перегоняют $HC^{14}N$, в р-р KOH, выход 98%, выход по *a* 85%. Л. К.

75005. Использование радиоактивных элементов. Синтез бромметилата β-диэтиламиноэтилового эфира ксантенкарбоновой-9-(C^{14}) кислоты. Накаи, Сугии, Томоно (放射性同位元素の利用研究. 第 1. 報. β-ジエチルアミノエチル -9-. キサンテンカルボキシレイトカルボキシル -[141]C メトブロマイドの合成. 中井利三郎.杉井通泰,友野元), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 8, 1014—1016 (япон.; рез. англ.)

Описан синтез бромметилата β-диэтиламиноэтилового эфира ксантенкарбоновой-9-(C^{14}) к-ты (**I**). К 25 *мл* эфир. р-ра 12,5 ммоля бутиллития добавляют 2 *г* ксантена и в полученную взвесь Li-соли ксантена вводят $C^{14}O_2$ (получен действием конц. H_2SO_4 на 1,037 *г* $BaC^{14}O_3$ в вакууме), р-ритель удаляют, остаток растворяют в 50 *мл* воды, фильтрутю, подкисляют, получают 1,354 *г* ксантенкарбоновой-9-(C^{14}) к-ты (**II**), выход 50,5% (на $BaC^{14}O_3$), т. пл. 215—216°, удельная активность (*a*) 0,407 *μкюри/мг*. Весь синтез проведен в спец. аппаратуре. 1,043 *г* **II**, 0,63 *г* β-диэтиламиноэтилхлорида и 6 *мл* изопропанола кипятит 3 часа, получают 1,032 *г* хлоргидрата β-диэтиламиноэтилового эфира **II** (**III**), т. пл. 140—143° (из этилацетата-эф.). *a* 0,247 *μкюри/мг*. Из 0,856 *г* **III** в 2 *мл* абс. спирта + 2,76 *мл* 0,862 н. спирт. KOH и. 10 *мл* 20%-ного спирт. р-ра CH_3Br (~20°, 12 час.) получают 0,759 *г* **I**, т. пл. 170—173° (из сп.-эф.), *a* 0,210 *μкюри/мг*. Л. Я.

75006. Синтез циклогексанона и циклогексанола, содержащих радиоактивный изотоп углерода в функциональной группе. Березин И. В., Вартанян Л. С., Казанская Н. Ф., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 2, 61—64

Циклогексанон (**I**), меченный C^{14} в карбониле, получен взаимодействием пентаметилендимагнийбромида (**II**) с $C^{14}O_2$. Восстановление **I** с помощью Na приводит к меченому циклогексанолу (**III**). Р-р **II** (из 5 ммолей пентаметилендибромида (**IV**) и 5,1 ммоля Mg) в 13—15 *мл* эфира насыщают в спец. установке $C^{14}O_2$ (из 5 ммолей $BaC^{14}O_3$ с радиоактивностью *a* 5 *μкюри/г*) при ~20°, разлагают льдом, добавляют неактивный циклогексанон и экстрагируют эфиром. Кетон очищают через бисульфитное производное и перегоняют в глубоком вакууме; всего получено 0,8041 *г* **I** с *a* 0,4 *μкюри/г*. При взаимодействии **IV** с Mg наряду с **II** образуются 1,10-, 1,15- и другие высшие димагнийпроизводные, вследствие чего выход **I** составляет всего 20—21% (лишь в двух случаях выход **I** достиг 31,3 и 40%). К р-ру 1 *г* **I** в 20 *мл* эфира приливают 15 *мл* 40%-ного р-ра K_2CO_3 и добавляют маленькими кусочками 1 *г* Na, выход **III** 0,85 *г*, $n^{37}D$ 1,4606 (после перегонки в глубоком вакууме), равна *a*, *a***I**, взятого для восстановления. Л. Х.

75007. Микросинтез трифенилэтилена, меченного радиоактивным углеродом. Манье, Шётен, Додель, Ижель, Паскаль (Synthèse à l'échelle microchimique du triphényléthylène marqué par le radiocarbone. Maniey J., Cheutin A., Daudel P., Hugel M. F., Pascal A.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1246—1248 (франц.)

Микросинтез $(C_6H_5)_2C^{14}=CHC_6H_5$ (**I**) осуществлен по схеме: $C_6H_5MgBr \xrightarrow{C^{14}O_2} C_6H_5C^{14}OOH$ (**II**) $\xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5C^{14}OCl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} C_6H_5C^{14}OC_6H_5$ (**III**) $\xrightarrow{C_6H_5CH_2MgCl} (C_6H_5)_2C^{14}(OH)CH_2C_6H_5$ (**IV**). Р-р C_6H_5MgBr (из 0,23 *мл* C_6H_5Br и 56,5 *мг* Mg) в 4,5 *мл* эфира насыщают при —20° $C^{14}O_2$ (из 36 *мг* $BaC^{14}O_3$), выделяют **II**, которую очищают через бензоат Na, а затем перекристаллизовывают из воды и сублимируют, выход **II** ~50%, спектральная чистота 98%. 12 *мг* **II** кипятят с 0,5 *мл* $SOCl_2$, отгоняют избыток $SOCl_2$, прибавляют 0,5 *мл* сухого C_6H_6, 0,5 *мл* CS_2 и 35 *мг* $AlCl_3$, через 24 часа кипятят 1 час, выход 80%, считая на **II**. К полученному **III** прибавляют 1 *мл* р-ра $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,2 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$), кипятят 45 мин., выделяют **IV**, выход 80%. Дегидратацию **IV** осуществляют кипячением 45 мин. **IV** с 1 *мл* CH_3COCl, выход **I** 80%, считая на **IV**, общий выход 25%; уд. радиоактивность 55 *μкюри/мг*. Описана аппаратура для микросинтеза **I**. Л. Х.

75008. Полумикросинтез салициловой кислоты, меченной радиоактивным углеродом C^{14} в карбоксильной группе. Тюйе, Шётен, Додель (Semimicrosynthèse de l'acide salicylique marqué par du radiocarbone-14 sur le groupement carboxyle. Thuillier Germaine, Cheutin Andrée, Daudel Pascaline), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1244—1246 (фнанц.)

Полумикросинтез салициловой-(карбоксил-C^{14}) к-ты (**I**) осуществлен по р-ции Кольбе взаимодействием фенолята Na (**II**) с $C^{14}O_2$ (из 30 *мг* $BaC^{14}O_3$ с уд. радиоактивностью 66 *μкюри/мг*). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,25 *г* Na и 5 *мл* абс. сп.) прибавляют 1 *г* свежеперегнанного фенола, кипятят 30 мин., отгоняют в вакууме спирт, остаток экстрагируют толуолом, затем безводн. эфиром и высушивают 12 час. в вакууме над P_2O_5. **II** должен быть абсолютно бесцветным, ибо в противном случае очистка его будет весьма затруднена. Р-цию Кольбе проводят 40 час. при 130°, твердый продукт р-ции растворяют в 0,8—1 *мл* дистилл. воды, прибавляют 1—2 капли конц. HCl, охлаждают 10—15 мин. смесью льда с ацетоном и отфильтровывают **I**, которую очищают возгонкой при 110° и 1—2 *мм*, выход 40%, *a* 100 *μкюри/мг*. Чистота **I** (**I** может содержать примесь фенола) определяется по УФ-спектру. Описан прибор для полумикросинтеза **I** и ее возгонки. Л. Х.

75009. Синтез 2-этилантрахинона, меченного углеродом C^{14} в ядре. Терентьев А. П., Сявцилло С. В., Савушкина В. И., Жерновская Е. М., Чарская Б. А., Докл. АН СССР, 1956, 107, № 3, 417—419

2-этилантрахинон, меченный C^{14} в ядре (**I**), синтезирован этилированием бензола-C^{14} (**II**) бромистым этилом с последующей конденсацией этилбензола (**III**) с $(C_6H_5CO)_2O$ в 4-этил-2-бензоилбензойную к-ту (**IV**), превращающуюся в **I** под действием олеума. Смесь 20 *г* **II** и 6,1 *г* $AlCl_3$ насыщают 45 мин. сухим HCl, приливают при охлаждении льдом 28 *г* C_2H_5Br и нагревают до 100°, образующийся **III** перегоняют на колонке, т. кип. 133—137°,

$n^{30}D$ 1,4953, d_4^{20} 0,8650. К р-ру 7,5 *г* **III** в 66,5 *г* C_6H_5Cl прибавляют 10 *г* $(C_6H_5CO)_2O$, а затем **28** *г* $AlCl_3$, выдерживают 1 час при 35—40° и реакционную смесь постепенно прибавляют при 55° к 10%-ной H_2SO_4 (т-ра не должна превышать 95°); после отгонки C_6H_5Cl с паром выделяют **IV**, т. пл. 124—126°. К 160 *г* 8%-ного олеума при 85° постепенно прибавляют **IV**, выдерживают 4 часа при этой т-ре, охлаждают, выливают в воду со льдом и отфильтровывают **I**, который очищают возгонкой при 80° и 5 *мм*, выход **I** 15—22%, считая на **II**, т. пл. 106—107°. Л. Х.

75010. Усовершенствования в получении флуорена-9 [C^{14}] и фенатрена-9 [C^{14}]. Гаррис, Уайт, Мак-Нил (Improvements in the preparation of [9- ^{14}C] fluorene and [9- ^{14}C] phenanthrene. Harris A. S., White E. N., McNeil D.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4216—4218 (англ.)

Усовершенствован метод синтеза флуорена-9 [C^{14}] (**I**) и фенантрена-9 [C^{14}] (**II**).→**I** получен по ранее предложенной схеме (Ray, Geiser, Cancer Res., 1950, **10**, 616): 2-дифенилмагнийиодид (**III**) $\xrightarrow{C^{14}O_2}$ дифенилкарбоновая-2 [C^{14}] к-та (**IV**) → флуоренон-9 [C^{14}] (**V**) **I**, но с проведением карбоксилирования в эфир. р-ре (вместо эфирно-бензольного) и с восстановлением **V** по Кижнеру-Вольфу без применения щел. катализатора (вместо восстановления по Клемменсену), что позволило повысить выход **I** с 37 до 86%. **II** получен циклизацией флуоренкарбоновой-9 [C^{14}] к-ты (**VI**), которая с 95%-ным выходом образуется при взаимодействии $C^{14}O_2$ с 9-флуорениллитием (**VII**). Применение **VII** вместо флуоренилнатрия (Collins, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2418; Calvin, «Isotopic Carbon», 1949, p. 234) повысило выход **II** с 58 до 82%. Изучено также восстановление флуоренона (**Va**) по Клемменсену. При непродолжительном восстановлении **Va** (1,5 часа) в р-ре 7%-ной HCl в качестве основного продукта образуется флуоренол-9 (**VIII**), т. пл. 144—145° (из бзл.-петр. эф.), который при дальнейшем восстановлении по Клемменсену дает флуорен (**Ia**), т. пл. 114—115°. Более продолжительное восстановление **Va** (6 час.) приводит к **Ia**, выход ~80%, и ди-9-флуоренилу (**IX**), выход ~20%, т. пл. 245—246° (из C_3H_7OH), а при дальнейшем увеличении продолжительности р-ций с одновременным повышением конц-ии HCl до 25% и уменьшением кол-ва Zn-пыли образуется **Ia**, **VIII**, бисдифениленэтилен (ди-9-флуоренилиден), т. пл. 191—192°, и 9-дифенилен-9,10-дигидро-10-оксофенантрен (**X**), т. пл. 261—262° (из хлф.-петр. эф.). Основываясь на этих результатах, авторы полагают, что **Va** при восстановлении превращается сначала в 9-оксифлуоренилрадикал, который затем либо восстанавливается в **Ia** (через **VIII**), либо димеризуется, образуя 9,9'-диокси-ди-9-флуоренил (**XI**); в зависимости от конц-ии к-ты **XI** либо восстанавливается в **IX**, либо претерпевает пинаколиновую перегруппировку, образуя **X**, что подтверждено восстановлением **XI** в р-ре 7%-ной и соответственно 25%-ной HCl. Р-р **III** (из 7 *г* 2-иоддифенила) в 30 *мл* эфира при —60° насыщают сначала $C^{14}O_2$ (из 0,245 *г* $BaC^{14}O_3$ с радиоактивностью (*a*) 0,987 *мкюри*), а затем нерадиоактивным CO_2, выход **IV** 3,72 *г*, т. пл. 103—105°. 3,72 *г* **IV** нагревают 20 мин. при 80° с 10 *мл* конц. H_2SO_4, выливают на лед, подщелачивают и экстрагируют эфиром, выход **V** 95%, т. пл. 79—80°. 3,21 *г* **V** восстанавливают кипячением 5 час. с р-ром 8 *мл* 90%-ного гидразингидрата в 80 *мл* этиленгликоля, выход **I** 97%, т. пл. 112—114°, *a* 50,5 *мкюри*/*/моль*. Общий выход **I** 88,5%, считая на $BaC^{14}O_3$. Для получения **VI** р-р C_6H_5Li (из 8 *г* C_6H_5Br и 0,8 *г* Li) в 50 *мл* сухого эфира прибавляют в атмосфере N_2 к 8,4 *г* **Ia** и образовавшийся **VII** насыщают при —60° сначала $C^{14}O_2$ (из 0,244 *г* $BaC^{14}O_3$, с *a* 0,984 *мкюри*), а затем нерадиоактивным CO_2, перемешивают несколько часов и подкисляют 2 н. H_2SO_4, выход **VI** 95%, т. пл. 228—229°. **II** получают из **VI** по ранее описанному методу, но промежуточно образующийся 9-оксиметил-[C^{14}]-флуорен (**XII**) не хроматографируют на Al_2O_3 из-за его легкой способности к дегидратации на адсорбенте. Продукт, полученный в результате вагнеровской перегруппировки **XII**, хроматографируют на Al_2O_3 и после вымывания петр. эфиром получают **II**, выход 89%, считая на **XII**, и 82%, считая на CO_2, т. пл. 93—95°, *a* 50,2 *мкюри/моль*. Л. Х.

75011. Получение флаванона-2-C^{14} реакцией обмена. Дуглас, Уэндер, Невилл (Preparation of flavanone-2-C^{14} by an exchange reaction. Douglass Carl D., Wender Simon H., Neville O. Kenton), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6372—6373 (англ.)

Предложен метод получения меченых C^{14} халконов (а из них флаванонов-C^{14}) обменной р-цией с $C_6H_5C^{14}HO$ (**I**). 0,5 *г* **I** (активность (*a*) 1,49 *мкюри/ммоль*) прибавлено к 1,1 *г* 2'-оксибензилиденацетофенону в 2 *мл* 20%-ного NaOH и 20 *мл* спирта. Р-р перемешивают 60 час., разбавляют водой и подкисляют; выход 2'-оксибензилиден-(*α*-C^{14})-ацетофенона (**II**) 90%, *a* 0,130 *μ кюри/ммоль*. 0,5 *г* **II** в 30 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* 1%-ного NaOH, перемешивают 24 часа, доводят до pH 6 и разбавляют водой, выход флаванона-2-C^{14} 80%, *a* 0,130 *μ кюри/ммоль*. М. В.

75012. Полумикросинтезы дигидроурацила и урацила, меченных C^{14} в положениях 4,5 или 6. Фритсон (Semimicro synthesis of dihydrouracil and uracil labeled in position 4,5 or 6 with carbon C^{14}. Fritzson Per), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 7, 1239—1240 (англ.)

Синтезированы дигидроурацил (**I**) и урацил (**II**), меченные в положении 4,5 или 6, исходя из $KC^{14}N$, $ClC^{14}H_2COOK$ или $ClCH_2C^{14}OOK$. Цианацетат калия, полученный из 126 *мг* $KC^{14}N$ (2 *мкюри*) и 244 *мг* $ClCH_2COOK$, каталитически восстановлен (18°, 2 *ат*, 11 час.) до β-аланина-3-C^{14}, из которого с 160 *мг* KCNO при 25° образовалась K-соль уреидопропионовой-3-C^{14} к-ты и далее подкислением HCl и нагреванием при 170° получено 119 *мг* **I**-4-C^{14}, т. пл. 274—275° (из воды). **II**-4-C^{14} получен бромированием **I** с последующим нагреванием до 200°, выход 88%, т. пл. 335° (из воды). Приготовление β-уреидопропионовой к-ты, меченной в положении 1, 2 и 3, производилось щел. разложением (РЖХим, 1955, 28962) соответствующего **I**, меченного в положении 6, 5 или 4. В. М.

75013. Синтезы тимина-(метил-C^{14}). Гендерсон, Финк, Финк (Synthesis of thymine (methyl-C^{14}). Henderson Robert B., Fink R. M., Fink Kay), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6381—6382 (англ.)

Описывается микросинтез тимина (метил-C^{14}) (**I**), исходя из $C^{14}H_3CH_2COONa$ (**II**) без разбавления и выделения промежуточных соединений. $C^{14}H_3CH_2COOC_2H_5$ (из 26,7 *мг* **II** и 2 *мл* триэтилфосфата при 170—185°), 0,48 *ммоля* сухого C_2H_5ONa, 0,49 *ммоля* $(COOC_2H_5)_2$ и 0,3 *мл* эфира встряхивают 2 часа в эвакуированной колбе и нагревают несколько минут на водяной бане; к образовавшейся Na-соли β-метилкетоянтарного эфира добавляют при 0° 10—20 *мл* Pt (из PtO_2) в 0,5 *мл* разб. CH_3COOH и 1,5 *мл* спирта, гидрируют 2 часа, добавляют 1,0 *мл* 2,34 н. NaOH и после размешивания 2 часа отгоняют летучие в-ва, доведя вакуум до 50 *μ*. К остатку (Na-соль β-метил-C^{14} яблочной к-ты) добавляют 0,5 *г* мочевины в 2,0 *мл* 20%-ного олеума и нагревают 2,5 часа на водяной бане, выливают в воду и **I** очищают амберлитом IRA-400 (OH-форма). Общий выход ~10%. В. М.

75014 Д. Роданирование гемициклических амидинов. Туппак (Über die Rhodanierung hemicyclischer Amidine. Tuppack Hans-Joachim. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1376 (нем.)

75015 Д. Синтез простых ациклических аналогов кортизона. Старр (Studies on the synthesis of simple

acyclic analogs of cortisone. Starr Laurence Dean. Doct. diss. State College, Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2022 (англ.)

75016 Д. Поведение однотипных изомеров пентена при синтезе карбоновых кислот и строение жирных кислот, образующихся при этой реакции. Мёллер (Über das Verhalten der einheitlichen Pentenisomeren bei der Carbonsauresynthese und über die Konstitution der entstehenden Fettsauren.— Diss., F. f. allg. Wiss. T. H., Aachen, 1954. Möller K. E.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1372 (нем.)

75017 Д. I. Изучение ароматизации 6- и 7-членных гетероциклических циклов II. Ненасыщенные амины: определение положения двойной связи с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения. Лок (I. Aromatization studies on six and seven-membered heterocyclic rings. II. Unsaturated amines: diagnosis of double bond position by ultraviolet absorption spectra. Locke D. M. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 1, 40—41 (англ.)

75018 Д. Синтез некоторых метилфенантролинов и соответствующих альдегидов. Эйферт (The synthesis of some methylphenanthrolines and their corresponding aldehydes. Eifert Robert L., Doct. diss., Univ. Nebraska, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 12, 2408—2409 (англ.)

75019 Д. Получение, спектры комбинационного рассеяния и термическое разложение трихлорсилицийацильных соединений. Хён (Darstellung. Ramanspektren und thermische Zersetzung von Trichlorsiliziumacylverbiedungen. Höhn Richard,— Diss. Techn. H., Stuttgart, 1953. Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 1079 (нем.)

75020 Д. Синтез меченого 4-диметиламиноазобензола из 1-C^{14}-анилина. Данные по синтезу оптически активного эфедрина из оптически активной молочной кислоты брожения. Опыты по меркантолизации и кетолизации α-хлорпропиофенона. Синтез 10-пиперазиноацильных и 10-пиперазиноалкильных производных фенотиазина. Шлагер («Über die Synthese von Radio-4-Dimethylaminoazobenzol aus 1-^{14}C-Anilin», «Ein Beitrag zur Synthese von optisch aktiven Ephedrin aus optisch aktiver Garungsmilchsäure (Versuche zur Mercaptolisierung und Ketalisierung von α-Chlor-Propiophenon)» und «Über die Synthese von 10-(Piperazinoacyl)- und 10-(Piperazinoalkyl)-Phenthiazin Derivaten». Schlager Ludwig Hans. Phil. Diss., Wien, 1955), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 18, 17 (нем.)

См. также: раздел *Промышленный органический синтез* **и рефераты:** Соединения алифатич. 75221, 75517, 76098; 22644Бх, 22682Бх, 22731Бх; алициклич. 74757, 74769, 74784; ароматич. 74446, 74447, 74649, 74774, 74776, 74782, 75308, 75322, 75375, 76090, 76094, 76100, 76105, 76107; гетероциклич. 75227, 75267, 75375, 76091; 22722Бх, 22731Бх; элементоорганич. 75586, 75589, 75590, 75591, 75592; с мечеными атомами 21832Бх.

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

75021. Низкомолекулярные углеводы водорослей. V. Исследование ***Laminaria cloustoni*****. Линдберг, Мак Ферсон** (Low-molecular carbohydrates in algae. V. Investigation of *Laminaria cloustoni*. Lindberg Bengt, McPherson John), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 9, 1547—1550 (англ.)

Исследовано содержание низкомолекулярных углеводов в бурой водоросли *Laminaria cloustoni*. Выделены и охарактеризованы: маннит (**I**) (7%), 1-маннит-β-глюкозид (0,5%), 1,6-маннит-ди-(β-глюкозид) (0,08%), 1-маннитацетат (0,01%), найденные ранее в других бурых водорослях (РЖХим, 1954, 28846, Сообщение IV, РЖХим, 1956, 65039). Выделена также ламинаробиоза (**II**) (0,02%) и хроматографией на бумаге доказано присутствие ламинаротриозы (**III**). На хроматограммах наблюдались многочисленные пятна, принадлежащие большей частью неидентифицированным в-вам (более 20). Выделено в-во с т. пл. 250°, вероятно, циклит (0,03%). **II** и **III** являются или промежуточными продуктами биосинтеза ламинарана (глюкан с 1,3-β-связями, присутствующий в бурых водорослях) или продуктом посмертного ферментативного гидролиза его. Воздушно-сухие водоросли (1045 *г*) сначала обезжирены эфиром, а затем извлечены CH_3OH 9 дней (А) и 7 дней (Б). Из экстрактов после их выпаривания, растворения остатка в воде, очистки $(CH_3COO)_2Pb$ и нового выпаривания получено соответственно 179 *г* и 42 *г* в-ва. Из 179 *г* А после деионизации амберлитом получено 69 *г* в-ва, р-р которого в водн. спирте выделил 20 *г* **I**; маточный р-р хроматографирован на колонке с угольцелитом, вымывание проводилось водн. спиртом (1—45%; 12 *л*); отдельные фракции, испытаны хроматографией на бумаге, сходные объединены и выпарены досуха. Б обработана также, но без деионизации. Дальнейшее разделение полученных смесей и выделение из них указанных выше в-в было осуществлено хроматографированием на колонке с гидроцеллюлозой (вымывание водн. C_4H_9OH) и кристаллизацией полученных вторичных фракций. В. В.

75022. Низкомолекулярные углеводы водорослей. VI. Ламинит — новый С-метилинозит из ***Laminaria cloustoni*****. Линдберг, Мак-Ферсон** (Low-molecular carbohydrates in algae. VI. Laminitol, a new C-methyl inositol from *Laminaria cloustoni*. Lindberg Bengt, McPherson John), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1875—1876 (англ.)

Ламинит (**I**) (С-метилинозит) выделен из бурой водоросли *Laminaria cloustoni*; **I** изомерен, но не идентичен митилиту. Чистый **I** приготовлен дезацетилированием гексаацетата (**II**); т. пл. **I** 266—269° (слегка разл.; из водн. сп.), $[\alpha]^{20}_D - 3°$ (*с* 2; вода). **I** кристаллизуется с $2H_2O$; при 110° **I** теряет 15,9% воды. С—CH_3 по Куну—Роту найдено 4,92%, по расчету 7,73% (см. Kirsten W., Stenhagen E., Acta chem. scand., 1952, **6**, 682). При окислении **I** (0,1 *M* $NaJO_4$, pH 4,0, в течение 12 час. при $\sim$20°) израсходовано 6,5 моля $NaJO_4$ с образованием 5,2 моля к-т. Ацетилирование **I** $(CH_3CO)_2O$, в присутствии равного кол-ва доли пиридина или 1% конц. H_2SO_4, дало хороший выход **II**, т. пл. 151—152° (из сп.); $[\alpha]^{20}_D - 19°$ (*с* 2; хлф.); Оптич. вращение соответствует ф-ле 2-метилмезоинозита или соответствующего 3-метилпроизводного. А. Л.

75023. Низкомолекулярные углеводы водорослей. VII. Исследование ***Fucus spiralis*** **и** ***Desmarestia aculeata*** **Боувенг, Линдберг** (Low-molecular carbohydrates in algae. VII. Investigation of *Fucus spiralis* and *Desmarestia aculeata*. Bouveng Hans, Lindberg Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 1, 168—169 (англ.)

Из бурых водорослей *Fucus spiralis* и *Desmarestia aculeata* экстрагированием и обработкой описанным ранее методом выделены: из *F. spiralis* 0,025% ламинита (**I**), 3,1% маннита (**II**), 0,1% 1-ацетата **II**, 0,04% 1-β-глюкозида **II** и 0,004% 1,6-ди-β-глюкозида **II**; и *D. aculeata* 0,004% **I** и 5,6% **II**. 1-β-глюкозид и 1,6-ди-β-глюкозид **II** также содержатся в *D. aculeata*. А. Л.

75024. Низкомолекулярные углеводы водорослей. VIII. Исследование двух зеленых водорослей. Линдберг (Low-molecular Carbohydrates in Algae. VIII. Investigation of two green algae. Lindberg Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 1, 169 (англ.)

Исследованы 2 зеленые водоросли: морская *Enteromorpha compressa* и пресноводная *Chlorella*. В *E. comp-*

ressa найдены сахароза (I), маннит (II) и мезоинозит (III), в *Chlorella* — I, III, мальтоза (IV) и мальтотриоза (V). Хроматографией на бумаге показано присутствие ряда неидентифицированных в-в. 250 *г* *E. compressa* экстрагировано и обработано, анологично прежнему методу (см. РЖХим, 1956, 75021). Углеводы разделены на колонке с C, выделено 1,4 *г* I и 90 *мг* II; хроматографией на бумаге обнаружен III. 160 *г* *Chlorella* кипятили (4 часа) с 2 *л* 75%-ного спирта, экстракт выпарен, из остатка выделены 3,8 *г* I, 0,22 *г* III, 80 *мг* IV и 270 *мг* V. А. Л.

75025. **Низкомолекулярные углеводы водорослей. IX. Структура маннозида глицериновой кислоты из красных водорослей. Боувенг, Линдберг, Викберг** (Low-molecular carbohydrates in algae. IX. Structure of the glyceric acid mannoside from red algae. Bouveng Hans, Lindberg Bengt, Wickberg Börje), Acta Chem. scand., 1955, **9**, № 5, 807—809 (англ.)

Исследован α-маннозид D-глицериновой к-ты (I), т. пл. 255° (разл.), $[\alpha]D + 106°$ (вода), выделенный из *Ceramium rubrum*. Na-соль I дважды метилирована $(CH_3)_2 \cdot SO_4 + NaOH$ (4 часа, 55—65°); с удалением Na_2SO_4 из подкисленного р-ра спиртом. Продукт метилирования обработан CH_2N_2 в эфире (~15 час.), затем восстановлен $LiAlH_4$ (2 часа). Полученный сироп метилировали $(CH_3)_2SO_4 + NaOH$ в диоксане (4 часа, 70—75°); после гидролиза 0,5 н. HCl (22 часа, 100°) фракционированием в вакууме (10 *мм*) выделены 1,3-ди-метилглицерин (II) (т-ра бани 80—100°) и 2,3,4,6-тетра-метил-D-манноза (III) (т-ра бани 125—140°); 3,5-динитробензоат II, т. пл. 86—87° (из сп.). Анилид III, т. пл. 146—147° (из сп.). Установлена структура I как 2-α-D-маннопиранозидо-D-глицериновой к-ты. А. Л.

75026. **Низкомолекулярные углеводы водорослей. X. Исследование** *Furcellaria fastigiata*. **Линдберг** (Low-molecular carbohydrates in algae. X. Investigation of *Furcellaria fastigiata*. Lindberg Bengt), Acta chem. scand, 1955, **9**, № 7, 1093—1096 (англ.)

Из красных водорослей *F. fastigiata* выделены: мезоинозит (I), 0,05% D-маннита (II), 0,3% флоридозида (III; см. РЖХим, 1955, 34556), 0,2% нового глюкозида — 3-флоридозид-α-D-маннопиранозида (IV); см. РЖХим, 1955, 48997) и ди-N-метилтаурин$(CH_3)_2N^+HCH_2CH_2SO_3^-$ (V); последний найден в природе впервые. 585 *г* водорослей извлечено эфиром (3 дня), затем CH_3OH (14 дней); CH_3OH-экстракт промыт водой, деионизирован, упарен до сиропа (8 *г*); он хроматографирован из 1%-ного спирта на С/целите с вымыванием водн. спиртом (от 1—30%); выход V 300 *мг* т. пл. 298—303° (разл.; из водн. сп.), синтезирован из Na-соли 2-бромэтансульфоновой к-ты и 33%-ного водн. р-ра диметиламина (10 дней, ~20°), выход V 68%; IV аморфный. Ацетат $C_{33}H_{46}O_{22}$, т. пл. 153—154°, $[\alpha]^{20}D + 103°$ (*c* 2,0; хлф.); после окисления $NaJO_4$, последующего действия фенилгидразина и дезацетилирования образуется III. При окислении IV (24 часа ~ ~20°) израсходовано 1,8 моля $NaJO_4$ (0,1 *M*) с выделением 0,87 моля HCOOH. А. Л.

75027. **Низкомолекулярные углеводы водорослей. XI. Исследование** *Porphyra umbilicalis*. **Линдберг** (Low-molecular carbohydrates in algae XI. Investigation of *Porphyra umbilicalis*. Lindberg Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**. № 7, 1097—1099 (англ.)

В красных водорослях *P. umbilicalis* (Bangioideae) найдены: α-маннозид глицериновой к-ты, сциллит >0,1%, ламинит 0,1%, маннит 0,03%, волемит 0,01%, флоридозид (I) и новый глюкозид изофлоридозид (II), а также, по-видимому, ди-N-метилтаурин- Содержание I + II 3%. Предложена структура II, как 1-α-D-галактопиранозилглицерина. Водоросли экстрагированы как описано ранее (см. пред. реф.): II, т. пл. 134—135° (из сп.); $[\alpha]^{20}D + 152°$ (*c* 2; вода). При окислении II 1 *M* $NaJO_4$ (12 час., 35°) израсходовано 3 моля $NaJO_4$ с образованием 1 моля HCOOH. Возможно, что наличие II характерно для порядка Bangiales или для всей группы Bangioideae. Скорость движения II на бумаге меньшая, а на угле — бо́льшая, чем скорость I; такое соотношение характерно для других пар изомерных или близких углеводов. А. Л.

75028. **Метил-3-метил-α-D-глюкопиранозид и производные. Джинлоз, Гат** (Methyl 3-0-methyl-α-D-glucopyranoside and derivatives. Jeanloz Roger W., Gut Marcel), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5793—5794 (англ.)

Для получения чистой α-формы метил-3-метил-D-глюкопиранозида (I) использован метил 4,6-бензилиден-3-α-D-глюкопиранозид (II) (Bolliger, Prins, Helv. chim acta, 1945, **28**, 465). Синтезирован ряд производных I. 6,2 *г* II в 20 *мл* CH_3OH кипятили 2 часа с 20 *мл* 0,01 н. H_2SO_4. I выделен в виде сиропа, т. кип. 120°/0,001 *мм*, выход 95%. На воздухе I кристаллизуется с 1/2 H_2O, т. пл. 80—81° (из этилацетата), $[\alpha]^{21} D + 164 \pm 2°$ (*c* 0,86; вода). Из 60 *мг* I, 2 *мл* пиридина (III) и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (IV) получено с выходом 70% 2,4,6-триацетильное производное I, т. кип. 120°/0,5 *мм*, т. пл. 71 –72° (из эф.-петр.эф.), $[\alpha]^{21}D + + 113 \pm 2°$ (*c* 1,86; хлф.). 70 *мг* I, 3 *мл* паральдегида и 0,01 *мл* H_2SO_4 взбалтывали 48 час., выход 4,6-этилиден-I 82%; после очистки хроматографией на Al_2O_3 (из бзл.-C_6H_{14}), т. пл. 106—107° (из эф.-петр.-эф.), $[\alpha]^{21} D + 150 \pm 5°$ (*c* 0,46; хлф.), $[\alpha]^{24} D + 119 \pm 5°$, $[\alpha]^{24}_{4351} + 240 \pm 5°$ (*c* 0,5; вода). Из 0,57 *г* I и 0,9 *г* $(C_6H_5)_3CCl$ (V) в 4 *мл* III (100°, 2 часа) получено с выходом 43% 6-тритильное производное I, т. пл. 115—118° (из бзл.), $[\alpha]^{25} D + 64 \pm 2°$ (*c* 1,73; хлф.). Не выделяя продукт р-ции 2,25 *г* I с 3,44 *г* V в 16 *мл* III в смесь прибавлены 15 *мл* IV и 32 *мл* III, полученный 2,4-диацетил-6-тритил-I очищен хроматографией на Al_2O_3 (из бзл.-C_6H_{14}), выход 70%, т. пл. 159—161° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25} D + 84 \pm 2°$ (*c* 1,59; хлф.). И. Л.

75029. **Исследования по химическому строению агар-агара. XVII. Выделение кристаллического диметилацеталя агаробиозы частичным метанолизом агар-агара. Араки, Хирасе** (Studies on the chemical constitution of agar-agar. XVII. Isolation of crystalline agarobiose dimethylacetal by partial methanolysis of agar-agar. Araki Choji, Hirase Susumu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 2, 109—112 (англ.)

На основании изучения продуктов полного и неполного метанолиза агар-агара (I) сделан вывод, что I на 2/3 состоит из остатков 4-D-галактопиранозил-3,6-ангидро-L-галактозы (агаробиозы) (II), связанных в положении 1,3, что опровергает ранее принятую для I ф-лу (Jones, Peat, J. Chem. Soc., 1942, 225). 50 *г* I кипятят 1,5 часа с 500 *мл* 1%-ного р-ра HCl в CH_3OH, фильтруют, нейтрализуют Ag_2CO_3, упаривают, к сиропу прибавляют 500 *мл* 0,2 н. $Ba(OH)_2$, нагревают (60°, 2 часа), нейтрализуют CO_2, упаривают повторно с CH_3OH, получают аморфный порошок (44 *г*); его растворяют в 120 *мл* абс. CH_3OH, прибавляют 600 *мл* *н*-бутанола, отделяют объемистый осадок (17,4 *г*), фильтрат упаривают досуха, получают 26,5 *г* аморфного порошка (*A*), $[\alpha]^{14}_D - 13,0°$ (уд. вращение определено всюду в водн. р-рах). Осадок растворяют в 30 *мл* абс. CH_3OH, прибавляют 150 *мл* абс. спирта, фильтруют, промывают смесью CH_3OH-спирт (1 : 5), получают 11,9 *г* гигроскопичного белого порошка (C), $[\alpha]^{13}_D - 22,8°$, OCH_3 7,58%. Фильтрат при выпаривании дает 5,5 *г* белого порошка (B), $[\alpha]^{13}_D - 18,1°$, OCH_3 15,14%. К р-ру в 30 *мл* абс. спирта прибавляют 60 *мл* ацетона и через неделю (0°) получают 13,3 *г* ди-

метилацеталя агаробиозы (**III**) $C_{14}H_{26}O_{11}$, т. пл. 162—164° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{10}$ — 29,1° (*c* 1,58); — 37,4° (*c* 1,1; CH_3OH); гексаацетильное производное (1,6 *г* из 1 *г* **III**), т. пл. 87—88° (из 30%-ного CH_3OH), $[\alpha]_D^{13}$ — 5,76° (*c* 1,22; хлф.); — 12,5° (*c* 1,2; бзл.). При кипячении 2 *г* **III** со 100 *мл* 2%-ного р-ра HCl в CH_3OH $[\alpha]_D$ меняется от — 38,5° до + 23° (25 час., пост.); после нейтр-ции Ag_2CO_3 и выпаривания на колонке с крахмалом выделены при промывке *н*-бутанолом диметилацеталь 3,6-ангидро-L-галактозы (**IV**) (46,7%), сироп, $[\alpha]_D^{10}$ — 28,7° (*c* 0,76), OCH_3 25,8%; **IV** гидролизован до свободного сахара, из которого получен дифенилгидразон, т. пл. 154°; вымыванием 80%-ным CH_3OH получен метил-D-галактозид (**V**) (53,6%), при гидролизе **V** дал D-галактозу. При гидролизе **III** (5 *г*) 0,01 н. $(COOH)_2$ (50 *мл*; 100°) $[\alpha]_D$ изменилось от — 29° до — 17,5° (1,5 часа); гидролизат пропускают через амберлит JR = 4B, выпаривают, сушат над P_2O_5, получают 4,4 *г* **II** аморф., $[\alpha]_D^{23}$ — 17,4° → 14,2° (пост.; *c* 2,18); фенилозазон, т. пл. 220—221°, $[\alpha]_D$ — 136,8° → — 108,8° (24 часа; *c* 0,432; пиридин-сп., 2 : 3). Диэтилмеркапталь **II** (3 *г*) в абс. CH_3OH (60 *мл*) обрабатывают $HgCl_2$ (5,6 *г*) и желтой HgO (6 *г*) (Green, Pacsu, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1205) и получают **III** (1,1 *г*); из маточного р-ра получают еще 1,2 *г* **III**. Маточный р-р после выделения главной порции **III** оставил при выпаривании 13,1 *г* аморфного в-ва (A') $[\alpha]_D^{14}$ + 0,65; CH_3O 20,53%. Аморфные фракции A', *B* и C были подвергнуты распределительному хроматографированию на колонке с крахмалом из р-ра в *н*-бутаноле, насыщ. водой, с последующим вымыванием 80%-ным CH_3OH; получены дополнительные кол-ва **III**, **IV** и **V**. Общий выход **II**, вычисленный на основе суммы выходов **III**, **IV** и **V**, составляет 69,5% от кол-ва **I**, вошедшего в р-цию. Сообщение **XVI** см. РЖХим, 1956, 61621. В. З.

75030. Об истинном *изо*-α-ироне (2,6-*транс*-2₁, 2₂-*цис*-6-метил-α-иононе). Нав (Sur l'*iso*-α-irone vraie (*trans*-2,6-*cis*-2_1,2_2-méthyl-6, α-ionone). Naves Yves-René), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 18, 1209—1211 (франц.)

На основании изучения ИК-спектра ранее выделенного ирона (**I**); фенилсемикарбазон, т. пл. 174,5—175,5° (Helv. chim. acta, 1947, **30**, 609; 1949, **32**, 2552), установлено, что этому ирону ошибочно придавалось строение *изо*-α-**I**. На самом деле выделенный **I** представляет собой нео-*изо*-α-**I**. Из смеси семикарбазонов, приготовленных из неочищ. **I** (РЖХим, 1953, 8541) выделена фракция с т. пл. 155—158°, гидролизом которой получена смесь иронов, обогащенная *изо*-α-**I**. Последний выделен разгонкой на колонке в 35 теоретич. тарелок. Строение *изо*-α-**I** подтверждено ИК- и УФ-спектром и гидрированием до дигидро-*изо*-α-ирона; фенилсемикарбазон, т. пл. 146—147°. Указаны в-во, d_4^{20}, $n^{20}D$, фенилсемикарбазон, т. пл. °C, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. °C: **I**, 0,9306, 1,49502, 158,5—159,5, 151—152; **II**, 0,9326, 1,50010, 174—175, 103—103,5. Приведены данные УФ-спектров **I**, **II** и их производных. Л. Я.

75031. Исследования в ряду терпенов. XXIII. Пиролиз *d*-лимонена и родственных углеводородов. Механизм пиролиза. Пайнс, Райер (Studies in the terpene series. XXIII. Pyrolysis of *d*-limonene and of related hydrocarbons. Mechanisms of pyrolysis. Pines Herman, Ryer Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4370—4375 (англ.)

Изучен процесс пиролиза *d*-лимонена (**I**) и смеси (**II**), состоящей из α-(15%) и β-пиронена (70%) и 1,5-диметил-5-этилциклогексадиена-1,3 (15%), при 450° над Cu-катализатором. **II** приготовлена пиролизом аллооцимена ранее описанным методом (Goldblatt L. A., Palkin S., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 3517). Пиролиз проводился в трубке диам. 21 *мм* при длине слоя катализатора 6,25 *см*. При пиролизе **I** образуется катализат, состоящий из газов (H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4) и конденсата, из которого выделено 6% изопрена (**III**) и 86% фракции **A** с т. кип. 115—190°. Селективным гидрированием и хроматографированием на силикагеле из фракции **A** выделено 9% смеси ароматич. углеводородов (фракция **Б**), состав которых определен изучением ИК-спектров, разгонкой и получением кристаллич. производных, и 91% смеси алкилциклогексанов (фракция **В**). Состав фракции **Б**: *м*-ксилол (**IV**) 16%, *м*-этилтолуол (**V**) 3%, *п*-этилтолуол (**VI**) 2%, 1,2,3-триметилбензол (**VII**) 6%, 1,2,4-триметилбензол (**VIII**) 6%, *п*-цимол (**IX**) 30%, 1,3-диметил-4-этилбензол (**X**) 2%, 1,2,3,5-тетраметилбензол (**XI**) 19%. 4,6-дибромпроизводное **X** имеет т. пл. 198°. После дегидрирования фракции **В** при 280° над Pt/Al_2O_3-катализатором и хроматографировании продуктов р-ции выделена смесь ароматич. углеводородов (60%): **V** 1%, **VIII** 1%, **IX** 88%, и **XI** 2%, и остаток. Последний при повторном дегидрировании при 330° дал смесь ароматич. углеводородов (выход 49%): **IV** 4%, **V** 38%, **VII** 26%, **VIII** 7% и **IX** 12%. Газ, полученный при дегидрировании, содержит H_2, CH_4, C_2H_6. Пиролизом **II** в тех же условиях получен газ (54% CH_4) и конденсат, из которого выделено 1,3% **III** и 89% фракции с т. кип. 133—220%, из которой вышеуказанным методом получают **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**, 1,3,5-триметилбензол, **X** и **XI**. На основании этих данных предлагается следующий бирадикальный механизм пиролиза: вначале образуются биаллильные радикалы, которые в результате внутримолекулярного перемещения водорода превращаются в коньюгированные триолефины. Последние путем внутримолекулярной диеновой конденсации превращаются в алкилциклогексадиены. В свою очередь алкилциклогексадиены могут ароматизироваться с выделением CH_4, C_2H_6 и H_2, либо образовать новые биаллильные бирадикалы, приводящие к бициклич. в-вам. Сообщение XXII см. РЖХим, 1956, 3785. Г. С.

75032. Действие тетраацетата свинца на терпингидрат в присутствии уксусного ангидрида. Мацуура, Аратани (Action of lead tetraacetate on terpinhydrate in the presence of acetic anhydride. Matsuura Tamon, Aratani Takaaki), J. Sci. Hiroshima Univ., 1955, **A18**, № 3, 439—445 (англ.)

Действие $Pb(OCOCH_3)_4$ в среде $(CH_3CO)_2O$ на 1,8-терпингидрат (**I**) (65°, 8 час.) приводит к *dl*-α-терпинеолу (**II**) и терпинмоноацетату (**III**), тогда как в бензольном р-ре в тех же условиях образуются лишь следы **II**. Обработка **I** с помощью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH в отсутствии $Pb(OCOCH_3)_4$ приводит к **II**, *dl*-α-терпинилацетату и **III** (n^{25} *D* 1,4572, d_4^{25} 1,0104), причем выход этих продуктов выше, чем в присутствии $Pb(OCOCH_3)_4$. Отсюда сделан вывод, что указанные превращения **I** происходят не за счет окисления при действии $Pb(OCOCH_3)_4$, а за счет дегидратации и ацетилирования под действием $(CH_3CO)_2O$. Л. Х.

75033. Терпены. Тёйбер (Die Terpene. Teuber Wolfgang), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 5, 130, 132—136 (нем.)

Обзор свойств важнейших терпенов, применяемых в про-из-ве душистых и ароматич. в-в. Кратко описан синтез витамина A из β-ионона. Л. Б.

75034. Новый метод получения борнилена. Клеман, Вилька, Дюпон, Дюлу (Nouvelle méthode de préparation du bornylène. Clément Geneviève, m-lle, Vilkas Michel, Dupont Georges, Dulou Raymond), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 9, 1184—1185 (франц.)

Смесь стереоизомерных (при $C_{(2)}$) гидробромидов борнилена (**I**), полученных восстановлением 3α-бромкамфоры

II) $LiAlH_4$, обработкой Zn превращена в борнилен (III). Смесь 10 *г* II (т. пл. 75—76°, $\alpha_j^{20}+146°$) и 0,65 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира выдерживают 12 час., обрабатывают льдом, выдерживают еще 2 часа и получают I, выход 9,5 *г*, т. возг. 65°/0,05 *мм*, т. пл. 57—58°, $[\alpha]_j^{20}+55°$ (*c* 1,6%; сп.). Смесь 5 *г* I, 0,5 *г* KJ, 100 *мл* абс. спирта и сплава Cu-Zn (из 15 *г* Zn-пыли) перегоняют 5 час. и получают III, т. пл. 112—113°, $[\alpha]_j^{20}-24°$ (*c* 1,2%; C_6H_6); III переведен в камфорную к-ту, т. пл. 184—185°, $\alpha_j+51,6$; и борнан, т. пл. 156—156,5°. С. К.

75035. Синтетические исследования в ряду камфоры. Часть II. Полный синтез *dl*-гомокамфорной кислоты. Талукдар, Багчи (Synthetic investigations in the camphor series. Part II. Total synthesis of *dl*-homocamphoric acid. Talukdar P. B., Bagchi P.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 1, 18—20 (англ.)

Описан синтез *dl*-гомокамфорной (2,2,3-триметил-3-карбоксициклопентилуксусной) к-ты (I): конденсацией этилового эфира камфононовой к-ты (II) с $CH_2(CN)COOC_2H_5$ (III) получают этиловый эфир 2,2,3-триметил-3-карбэтоксициклопентилиденциануксусной к-ты (IV), образующий при гидрировании этиловый эфир 2,2,3-триметил-3-карбэтоксициклопентилциануксусной к-ты (V). Гидролиз последнего приводит к I. Смесь 15 *г* II, 17 *г* III, 7,2 *г* лед. CH_3COOH, 30 *мл* C_6H_6 и 4,7 *г* CH_3COONH_4 (VI), кипятят до отделения воды, после чего добавляют еще 0,5 *г* VI и продолжают кипячение до полного отделения воды. Последнюю операцию повторяют еще 2 раза. После промывки водой и перегонки получают 3,9 *г* IV, т. кип. 170°/2*мм*. 3,80 *г* IV в 25 *мл* абс. спирта гидрируют с 5%-ным Pd/C до V, выход 2,3 *г*, т. кип. 170—173°/5 *мм*. Смесь 1,6 *г* V, 20 *мл* HCl кипятят 30 час.; получают I, т. пл. 232° (из подкисленной воды). Часть I см. РЖХим, 1956, 39674. Е. С.

75036. Синтетические исследования в ряду камфоры. Часть III. Новый синтез *dl*-гомоапокамфорной кислоты. Талукдар, Багчи (Synthetic investigations in the camphor series. Part III. New synthesis of *dl*-homoapocamphoric acid. Talukdar P. B., Bagchi P.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 1, 21—24 (англ.)

В продолжении ранее проведенных работ в ряду камфоры (РЖХим, 1954, 46367) осуществлен новый синтез *dl-цис*-гомоапокамфорной к-ты (I) по схеме: этиловый эфир 2-метил-2,3-дицианопропан-3-карбоновой к-ты (II) → этиловый эфир 2-метил-2,3,5-трицианопентан-3-карбоновой к-ты (III) → 2-метилпентан-2,3,5-трикарбоновая к-та (IV) → этиловый эфир IV (V) → 2,2-диметилциклопентан-1-он-3-карбоновая к-та (VI) → этиловый эфир VI (VII) → этиловый эфир 2,2-диметил-3-карбэтоксициклопентилиденциануксусной к-ты (VIII) → I. Методом Смита (J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3418) получают II, выход 70,6%, т. кип. 140—142°/4—4,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4339. Цианэтилированием II получают III, выход 89,2%, т. кип. 196—198°/3—4 *мм*, $n^{31,5}D$ 1,4595. Гидролизом 56 *г* III при помощи 560 *мл* HCl (кипячение 45—50 час.) получают IV, т. пл. 159—160° (из подкисленной воды). Этерификацией IV (135 *мл* абс. сп., 30 *мл* H_2SO_4, кипятят 35 час.) получают V, выход 87,2%, т. кип. 166—170°/5—6 *мм*, $n^{33,5}D$ 1,4356; $n^{28,5}D$ 1,4382. 55 *г* V циклизуют при помощи 6,3 *г* Na, распыленного в 200 *мл* сухого C_6H_6 в атмосфере N_2, при кипении 3 часа в присутствии нескольких капель спирта. Смесь охлаждают в атмосфере N_2, подкисляют CH_3COOH и холодной разб. HCl. Остаток после отгонки C_6H_6 гидролизуют смесью 400 *мл* лед. CH_3COOH, 300 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды при кипячении 9 час., получают VI, т. пл. 108—109° (из разб. HCl). Неочищ. VI этерифицируют (90 *мл* абс. сп., 10 *мл* H_2SO_4, кипячение 25 час.), получают VII, выход 76,1%, т. кип. 96—98°/3 *мм*, $n^{31,5}D$ 1,4413; семикарбазон, т. пл. 189—190° (из сп.). Из 9,1 *г* VII конденсацией с 7 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$ (методом, описанным в пред. реф., получают VIII, выход 66%, т. кип. 172—173°/3,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4752. Гидрированием 5,4 *г* VIII в присутствии суспендированного в спирте и предварительно восстановленного 1 *г* 5%-ного Pd/C при 34° получают этиловый эфир I, выход 92,8%, т. кип. 164—165°/2 *мм*, $n^{33,5}D$ 1,4608. Гидролизом 4,4 *г* этилового эфира I при помощи 50 *мл* HCl (кипение 30 час.) получают 3 *г* I, т. пл. 202—203° (из воды). Е. С.

75037. Лонгифолен. V. Абсолютная конфигурация лонгифолена, стереохимия его производных. Стереохимия санталенов. Уриссон (Le longifolène. (V). — Structure absolue du longifolène, stéréochimie de ses dérivés. Stéréochimie des santalènes. Ourisson Guy), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 895—902 (франц.)

Установлена связь конфигурации (+)-лонгифолена (I) с конфигурацией (+)-камфена (II) и высказано предположение, что β-сантален образуется из (−)-II. На основании метода получения лонгикамфенилола (III) можно заключить, что III является *экзо*-эпимером, что подтверждается также и изучением лонгифолевых к-т, из которых наиболее устойчив *эндо*-эпимер. Из последнего получен *эндо*-эпимер III (IIIa), т. пл. 115°, более устойчивый, нежели III (*экзо*-эпимер). При восстановлении лонгифенилона образуется смесь III и IIIa, т. пл. 92—95°, с преобладанием последнего. При гидрировании I получают смесь эпимерных лонгифоланов, причем образующийся вначале *экзо*-эпимер, как менее стойкий, частично переходит в *эндо*-эпимер; чем длительней гидрирование, тем больше образуется последнего. Сравнением разностей молекулярных вращений установлена конфигуративная связь лонгидиона (IV), лонгикамфенилона и лонгиферовой к-ты (V) с (−)-II. Стереохим. структура α-V вытекает из ее синтеза из IV. I построен по изопреновому правилу и, по-видимому, образуется из фарнезола двойной циклизацией. Приведены констаны ацетата лонгиборнила, т. пл. 44—45° (из $CH_2Cl_2+CH_3OH$), возгоняется в вакууме, $[\alpha]_j+20°$ (*c* 1,8; сп.), и V, т. пл. 77—78°, возгоняется, $[\alpha]_j-37°$ (*c* 5,2; сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 19350. Е. С.

75038. Изучение сесквитерпеноидов. I. 3-кетотетрагидроалантолактон. Мацумура, Иваи, Оки (セスキテルペノイドの研究.第1報. 3-Ketotetrahydroalantolacton について. 松村久吉，岩井一成，大木英二)，薬學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 6, 738—741 (япон.)

При восстановлении Na-амальгамой сесквитерпеноидного лактона, полученного из *Inula helenium*, выделен дигидроизоалантолактон (I), т. пл. 172—174° $[\alpha]^{15,6}D+39,6°$. Окисление I SeO_2 приводит к 3-оксидигидроизоалантолактону (II), т. пл. 182—183°, $[\alpha]^{15}D-10,5°$; бензоат, т. пл. 163,5—164°, $[\alpha]^{15}D-55,6°$ Восстановление II привело к 3-окситетрагидроалантолактону (III), т. пл. 143—144°, $[\alpha]^{15}D-1,3°$; бензоат,

I R = CH_2, R′ = H_2. II R = CH_2, R′ = —OH, —H; III R = —H, —CH_3, R′ = —OH, —H; IV R = —H, —CH_3, R′ = O

т. пл. 154—155°, $[\alpha]^{15}D-34,1°$, который при окислении дал 3-кетотетрагидроалантолактон (IV), т. пл. 169—171°, $[\alpha]^{15}D-32,3°$; оксим, т. разл. 235—238°, $[\alpha]^{19}D-124,2°$, отличный от тетрагидросантонина. При восстановлении IV по Клемменсену получен β-тетрагид-

роалантолактон, т. пл. 117—119°, $[\alpha]^{21} D - 22,6°$. Пиролиз бензоата **III** дает 2,3-дегидродигидроизоалантолактон, т. пл. 157—158°, $[\alpha]^{20} D + 95°$, при гидрировании которого получен тетрагидроалантолактон, т. пл. 139—140°, $[\alpha]^{20} D + 12,1°$, $[\alpha] D$ определены в $CHCl_3$. Даны кривые ИК-спектров **I** и **II**. С. Н.

75039. Запах и строение. XVI. О строении амбринола (Δ^4-, Δ^9- и $\Delta^{5(10)}$-1,1,6-триметил-6-оксиокталинов). Штолль, Зейдель, Вильхальм, Хиндер (Odeur et constitution. XVI. Sur la constitution de l'ambrinol (Δ^4-, Δ^9- et $\Delta^{5,10}$-triméthyl-1,1,6-hydroxy-6-octalène. Stoll M., Seidel C. F., Willhalm B., Hinder M.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 183—199 (франц.)

Показано, что амбринол (**I**), образующийся при циклизации дигидро-γ-ионона (**II**), представляет собой смесь трех изомеров, из которой удалось выделить и идентифицировать α-амбринол (1,1,6-триметил-6-окси-Δ^4-окталин) (**III**) и γ-амбринол (1,1,6-триметил-6-окси-$\Delta^{5(10)}$-окталин) (**IV**). Строение **IV** доказано его встречным синтезом путем конденсации 1,1-диметил-$\Delta^{5(10)}$-окталона-6 (**V**) с CH_3MgBr. Бромированием **I** до дибромгидроамбринола (**VI**), дегидробромированием **VI** до бромамбринола (**VII**), превращением **VII** (под влиянием CH_3MgBr) в 1,1,4,6-тетраметил-6-окси-$\Delta^{9(10)}$-окталин и дегидрированием последнего с Pd/c получают 1,2,4,6-тетраметилнафталин (?) (**VIII**). Обработка **I** надфталевой к-той приводит к оксидоамбринолу (**IX**) (образующемуся, вероятно, из **III**) и к жидким неиндентифицированным непредельным кетонам. **IX** реагирует с HCOOH, превращаясь в смесь продуктов (**X**), состоящую, судя по ИК-спектру, в основном из оксидоспирта (**Xa**). Окисление **X** CrO_3 приводит к 1,1,6-триметил-6,10-оксидо-декалону-4 (**XI**), наряду с небольшим кол-вом соответствующего 9,10-непредельного-6-оксикетона (**XII**) (?) (не выделен). При кипячении с водой **IX** дает 1,1,6-триметил-4,5,10-триоксидекалин (**XIII**), 1-моноацетат которого (**XIV**) образуется как при ацетилировании **XIII**, так и при р-ции **IX** с CH_3COOH. Дегидратацией маточных р-ров от **XIV** получают ионен (**XV**). Поскольку **XIV** в тех же условиях не образует **XV**, отсюда следует, что в маточных р-рах от **XIV** присутствует 10-моноацетат **XIII**. При обработке **II** спирт. р-ром HCl получают этиловый эфир **I**, обладающий лишь слабым запахом. **I** быстро осмоляется при стоянии на воздухе. 260 *г* смеси семикарбазонов дигидро-α- и γ-иононов (т. пл. 178—181°) кипятят 2,5 часа с р-ром 400 *г* фталевого ангидрида в 500 *мл* спирта и 2,5 *л* воды. Продукт, полученный после перегонки с водяным паром и экстракции петр. эфиром (182 *г*), обрабатывают уксуснокислым семикарбазидом и выделяют 109 *г* семикарбазонов, т. пл. 155—157°, и 102,7 *г* некетонных продуктов. Разгонкой последних получают **I**, выход 91,1 *г*, т. кип. 78—84°/0,15 *мм*, $n^{20} D$ 1,5021, d_4^{20} 0,9568. Дальнейшей разгонкой и обработкой этилборатом **I** может быть разделен на более узкокипящие фракции, также представляющие собой смеси и по своему составу не отличающиеся от **I**. **I** дает следующие производные: 3,5-динитробензоат, т. пл. 82,5—84° (из сп.); аллофанаты, т. пл. 183—184° (из бзл.-этилацетата), т. пл. 161—162° (разл.), т. пл. 171—172° (аморфный), т. пл. 139—141° (аморфный). 1 *г* **I** в 5 *мл* CH_3COOH гидрируют с PtO_2 под давлением при 100—120° до углеводорода $C_{13}H_{24}$, т. кип. 108—109°/14 *мм*. При гидрировании с PtO_2 в CH_3COOH при 20° и атмосферном давлении **I** поглощает <1 моля водорода (**I** вызывает коагуляцию катализатора). 30 *г* **I** и 34 *г* надфталевой к-ты в 370 *мл* эфира выдерживают 22 часа при —10°. Из продукта р-ции (выход 27,33 *г*, т. кип. 87—106°/0,27 *мм*, $n^{18.5} D$ 1,4868, d_4^{19} 1,024) при стоянии выпадает **IX**, т. пл. 55—56° (из петр. эф.); аллофанат, т. пл. 181—181,4°. При добавлении J_2 в щел. р-ре к смеси **I** с надфталевой к-той образуется неидентифицированное в-во $C_{13}H_{23}O_2$, т. разл. 99°. К р-ру CH_3MgBr (из 150 *мг* Mg) в эфире добавляют при 10° р-р оптически деятельного **V** в 10 *мл* эфира, смесь выдерживают 2 часа, кипятят 30 мин. Продукт р-ции с помощью реактива Т Жирара разделяют на кетонную и некетонную фракцию. Из последней разгонкой выделяют углеводород $C_{13}H_{20}$ (**XVI**), т. кип. 75°/0,09 *мм* (256 *мг*) и т. кип. 76—84°/0,09 *мм* (186 *мг*), и **IV**, т. кип. 98°/0,09 *мм*, выход 118 *мг*, т. пл. 61—61,5° (после хроматографирования и возгонки при 50°/0,01 *мм*). **XVI** гидрируется с PtO_2 в CH_3COOH до углеводорода $C_{13}H_{24}$, $n^{24,8} D$ 1,4791, d_4^{20} 0,8857. К р-ру 4,17 *г* **I** в 40 *мл* $CHCl_3$ добавляют при —10° 3,44 *г* Br_2 в 34 *мл* $CHCl_3$, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в эфире, освобождают от HBr, добавляют р-р CH_3MgBr (из 7,5 *г* Mg) в 120 *мл* эфира, кипятят смесь 48 час., продукт р-ции (3,24 *г*) нагревают с 0,6 *г* Pd/C 20 час. при 260—280° и экстракцией эфиром выделяют **VIII**, выход 2,71 *г*, т. кип. 120°/12 *мм*, $n^{20,8} D$ 1,5260, $d_4^{20,2}$ 0,9340; тринитробензолат, т. пл. 153—155° (из сп.); стифнат, т. пл. 132—133° (из сп.). Фильтрованием тринитробензолата через Al_2O_3 регенерируют **VIII**, т. пл. 40—40,5° (после возгонки). 6 *г* **IX** смешивают при охлаждении с 6,5 *г* 100%-ной HCOOH (т-ра поднимается до 50°), выдерживают 1 час и выделяют **X**, выход 2,25 *г*, т. кип. 120—122°/10 *мм*, наряду с фракциями, т. кип. 124—125°/10 *мм* (0,83 *г*) и 134—168°/10 *мм* (1,09 *г*). К смеси 2,9 *г* **X**, 18 *мл* C_6H_6, 27 *г* лед. CH_3COOH и 0,65 *г* $KHSO_4$ добавляют при 6° р-р 2,5 *г* CrO_3 в 1,35 *мл* воды и 27 *г* CH_3COOH. После обработки получают **XI** в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 184—184,5° или семикарбазона, т. пл. 192—193°. Омылением 290 *мг* семикарбазона **XI** (500 *мг* фталевого ангидрида, 7,5 *мл* $CHCl_3$, 3 *мл* H_2O, 100°, 2 часа) выделяют **XI**, выход 200 *мг*, т. кип. 125—126°/7 *мм*, т. пл. 49—51°. Р-ция **IX** с CH_3COOH (15°, 60 час.) приводит к **XIV**, т. пл. 159—161° (из этилацетата), полученному также ацетилированием **XIII** (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 25°, 12 час.). При омылении маточных р-ров от **XIV** выделяют **XIII** т. пл. 175,5—176,5° (из этилацетата). Остаток маточных р-ров от **XIV** (5,8 *г*) кипятят 7 час. с 60 *мл* C_6H_6 в присутствии 0,2 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H$; после обработки выделяют **XV**, т. кип. 118—119°/15 *мм*, $n^{24.5} D$ 1,5205, $d_4^{24.5}$ 0,9344. **XV** отличается от препарата ионена, полученного Тиманом (Tiemann, Ber., 1893, **26**, 2675), что объясняется наличием в **XV** примесей изомерных углеводородов. Смесь 2,4 *г* **II** и 1 *г* HCl в 40 *мл* спирта выдерживают 24 часа при 0°. После перегонки продукта р-ции над Na и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют **XVI**, выход 1,23 *г*, т. кип. 114—114,5°/8 *мм*, $n^{21} D$ 1,4828, d_4^{20} 0,9262. Сообщение XV см. РЖХим, 1956, 61466. Л. Б.

75040. Запах и строение. XVII. Получение 2′-метил-3,4-дигидро-γ-ионона и 2,6-*транс*-дигидро-γ-ирона и их циклизация в бициклические продукты. Штолль, Зейдель, Вальхальм, Хиндер (Odeur et constitution XVII. Préparation de la méthyl-2′-dihydro-γ-ionone et de la *trans*-2,6-dihydro-γ-irone et leur cyclisation en produits bicycliques. Stoll M., Hinder N., Willhalm B.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 1, 200—207 (франц.; рез. англ.)

Описано получение 2′-метил-3,4-дигидро-γ-ионона (**I**) из 2′-метил-γ-ионона (**II**) и 2,6-*транс*-дигидро-γ-ирона

(**III**) из γ-ирона (**IV**). При обработке семикарбазона **I** фталевой к-той получают 1,1-диметил-6-этил-6-оксиокталин (**V**); **III** циклизуется под влиянием H_2SO_4 в 1,1,2,6-тетраметил-6-оксиокталин (**VI**). **I** изомеризуется легче, а **III** значительно труднее дигидро-γ-ионона (см. РЖХим, 1956, 61466). При восстановлении $LiAlH_4$ 2'-метил-3,4-дигидро-α-ионон (**VII**) и дигидро-α-ирон (**VIIa**) превращаются соответственно в 2'-метил-3,4-дигидро-α-ионол (**VIII**) и дигидро-α-ирол (**IX**), ацетаты которых присоединяют HCl, образуя хлориды (**X**) и (**XI**). Дегидрохлорирование **X** и **XI** под влиянием лаурата К в ксилоле и последующее омыление проводят соответственно к смеси 2'-метил-3,4-дигидро-α- и γ-ионолов (**XII**) или к смеси дигидро-α- и γ-иролов (**XIII**), которые при окислении с CrO_3 в CH_3COOH дают **I** или **III**. 584,4 *г* **II** в 2,5 *л* спирта восстанавливают 270 *г* Ni на силикагеле (20% Ni) при 26—29° до **VII**, выход 555 *г*, т. кип. 83—91°/0,02—0,01 *мм*, $d_4^{22.5}$ 0,9179, n^{22} *D* 1,4825. Восстановлением 707 *г* технич. **IV** в 2,5 *л* спирта с помощью 200 *г* Ni на силикагеле (20% Ni) при 1,35 *ат* (9,5 часа) получают **VIIa**, выход 635 *г*, т. кип. 68—75°/0,04 *мм*, n^{20} *D* 1,4837, d_4^{20} 0,9277. 552,8 *г* **VII** восстанавливают кипячением (70 мин.) с 33,5 *г* $LiAlH_4$ в 2 *л* эфира до **VIII**, выход 100%. В тех же условиях 530 *г* **VIIa** дают **IX**, выход 531,5 *г*, т. кип. 82—90°/0,15—0,02 *мм*, n^{20} *D* 1,4874, d_4^{20} 0,9236; ацетат, т. кип. 83—90°/0,001 *мм*, n^{20} *D* 1,4686, d_4^{25} 0,9356. В р-р 625 *г* ацетата **VIII** в 2,5 *л* лед. CH_3COOH пропускают при 14° HCl (газ) (1,5 часа), смесь выдерживают 3 дня при 14—18°, насыщая ее периодически HCl (газом). Продукт р-ции (660 *г*) нагревают 20 час. с суспензией 1250 *г* лаурата К в 2 *л* ксилола и после обработки выделяют ацетат **XII**, выход 456 *г*, т. кип. 75—95°/0,05 *мм*, $n^{21.5}$ *D* 1,4685, $d_4^{21.2}$ 0,9319, гидролиз которого (KOH в сп., 20—25°, 18,5 часа) приводит к **XII**, разделенной разгонкой на 2 основные фракции: **а**, выход 197,45 *г*, т. кип. 68—80°, $n^{20.5}$ *D* 1,4852, $d_4^{20.1}$ 0,9187, и **б**, выход 172,36 *г*, т. кип. 78,5—80°, $n^{21.5}$ *D* 1,4832, $d_4^{20.4}$ 0,9194. Аналогично 592 *г* ацетата **IX** превращают через **XI** (n^{20} *D* 1,4794, d_4^{20} 1,0172) в ацетат **XIII**, выход 438 *г*, т. кип. 75—85°/0,02 *мм*, n^{20} *D* 1,4712, d_4^{20} 0,9406, омылением которого получают **XIII**, т. кип. 73—85°/0,02 *мм*, n^{20} *D* 1,4882, d_4^{20} 0,9249. К смеси 150 *г* **XII** в 1,5 *л* лед. CH_3COOH, 1 *л* C_6H_6 и 35 *г* $KHSO_4$ в 225 *мл* воды добавляют до 7° р-р 126 *г* CrO_3 в 75 *мл* воды и 1400 *г* CH_3COOH; после обработки выделяют **I**, выход 111,66 *г*, т. кип. 62—79°/0,07 *мм*, n^{21} *D* 1,4769; $d_4^{21.5}$ 0,9253, семикарбазон, т. пл. 197,5—199,5° (в вакууме 199—200°) (из CH_3OH). Аналогично 160 *г* **XIII** дают смесь дигидро-α- и γ-иронов, из которой выделяют семикарбазон **III**, т. пл. 172—172,5° (из хлф.-CH_3OH). 22 *г* фталевого ангидрида сбрабатывают водяным паром, добавляют 4,235 *г* семикарбазона **I** и отгоняют от смеси 4,5 *л* воды. Продукт р-ции нагревают с 6 *мл* этилбората до 140°, отгоняют кетонную фракцию, оставшиеся бораты растворяют в эфире и перемешивают 10 час. при 20° с 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и затем 5,5 часа с 10%-ным р-ром KOH. Продукт р-ции хроматографируют Al_2O_3 и смесью эфир-петр. эфир-C_6H_6 вымывают **V**, т. кип. 60° (т-ра бани)/0,001 *мм*, n^{18} *D* 1,4974. При аналогичной обработке из семикарбазона **III** выделяют чистый **III**, т. кип. 70—72°/0,05 *мм*, n^{20} *D* 1,4821, d_4^{20} 0,9273. Смесь 3 *г* **III** и 30 *мл* 20%-ной H_2SO_4 перемешивают 2 часа. Продукт р-ции обработкой этилборатом разделяют на непрореагировавший **III** (1,955 *г*) и **VI**, выход 591 *мг*, т. кип. 66—68°/0,01 *мм*, n^{20} *D* 1,5037, d_4^{20} 0,9729, 205 *мг* **I** восстанавливают кипячением (15 мин.) с 42 *мг* $LiAlH_4$ в эфире до 2'-метил-γ-ионола, т. кип. 85—90° (т-ра бани)/0,005 *мм*. Приведены кривые ИК-спектров полученных в-в. Л. Б.

75041. Терпены. III. Перегруппировка амбреинолида при каталитическом влиянии кислот. Бюхи, Зар, Эшенмозер (The acid catalyzed rearrangement of ambreinolide. Terpenes III. Büchi G., Saar W. S., Eschenmoser A.), Experientia, 1956, **12**, № 4, 136—137 (англ.; рез. нем.)

Установлено строение кетона $C_{17}H_{26}O$ (**I**), полученного ранее при кислотной изомеризации амбреинолида (**II**) (Collin-Asselineau и др., Bull. Soc. chim. France, 1950, 720). Р-р 2 *г* **II** в 20 *мл* диоксана и 30 *мл* 80%-ной H_2SO_4 нагревают 1,5 часа при 60° в атмосфере N_2; выделяют **I**, выход 32%, 2,4-динитрофенилгидразон **I**, т. пл. 196,5—198° (разл.); фенилсемикарбазон **I**, т. пл. 218,2—219,6°; семикарбазон **I**, т. пл. 207,1—208,6°. Р-ция 1,3 *г* **I** с избытком CH_3MgJ приводит к соответствующему спирту (**III**), выход 1,2 *г*, образующему (820 *мг*) при дегидрировании с SeO_2 (310°, 19 час.) известный углеводород (**IV**), выход 205 *мг*; пикрат **IV**, т. пл. 135—136°; стифнат **IV**, т. пл. 152,6—153,6°. Приведены данные УФ- и ИК-спектра для **I** и **IV**: **I**, $\lambda_{макс.}$ 251,6 *мμ*; log ε 4,07; ИК-спектр 6,05 у 617 *мμ*; **IV** $\lambda_{макс.}$ (в циклогексане) 233, 283, 294, 328 *мμ*; log ε 4,51, 3,57, 3,49, 3,05. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 14067. Л. Б.

75042. О поведении азуленогенных веществ рыжика. Предварительное сообщение. Бенешова, Шорм, Героут (O povaze azulenogenních látek z ryzce pravého. Předběžné sdělení. Benešová V., Herout V., Šorm F.), Chem. listy, 1955, **49**, № 5, 779—780 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 510—511 (англ.; рез. русск.)

Из предварительных результатов изучения азуленогенных в-в рыжика (*Lactarius deliciosus* L.) (**I**) вытекает, что в нетронутых растениях присутствуют только оранжево окрашенные проазулены (ПА); азулены, напр. лактарвиолин (**II**) и лактаразулен (**III**), образуются лишь при их разложении. При хроматографировании экстрактов **I** на Al_2O_3 обнаружены 2 или 3 оранжевых полосы весьма неустойчивых ПА. Один из них (**IV**), содержащийся в спирт. экстракте **I** в наибольшем кол-ве, был исследован ближе. Из вырезанной хроматографич. полосы **IV** был извлечен эфиром и в этом же р-рителе прогидрирован на Pt (из PtO_2) до обесцвечивания р-ра. После удаления эфира в-во догидрировано на Pt (из PtO_2) в лед. CH_3COOH. Выделены два продукта гидрирования, из которых один оказался 8-оксиметил-2-метил-5-изопропилбицикло-(0,3,5)-деканом (**V**), идентичным с продуктом гидрирования **II** (даны ИК-спектры), а другой — 2,8-диметил-5-изопропилбицикло-(0,3,5)-деканом (гваяном), образующимся, повидимому, в результате гидрогенолиза **V**. Таким образом **IV** имеет гваяновый скелет; на основании положения его полосы на хроматограмме можно заключить, что он является первичным спиртом. На основании подобия свойств **IV** и хамазуленогена из полыни (РЖХим, 1956, 14158) авторы считают, что **IV** имеет 4—5 двойных связей. Положение полос остальных двух оранжевых ПА на хроматограмме показывает, что один из них является альдегидом, отвечающим **II**, но с меньшим кол-вом двойных связей, а второй представляет собой менее насыщ. углеводород, отвечающий **III**. Zdeněk Čekan

75043. О тритерпеновых кислотах из чашечек японских персиммон. Исэда, Ягисита (かきのへたのト

リテルペン酸について・伊勢田陵，柳下一愛），薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 2, 230—231 (япон.; рез. англ.)

Приготовлен спиртовый экстракт из чашечек сухих плодов Kaki (*Diospyros Kaki* L.). Отделены фракции, нерастворимые в воде, разб. щелочи (1,2%) и в эфире (0,35%). Из эфирного экстракта выделены оксигритерпеновые к-ты (0,37%) в виде их К-солей и 0,37% нейтр. в-ва. Тритерпеновые к-ты были повторно очищены через их К-соли и ацетилирозаны. Фракционированной кристаллизацией продукта из CH_3OH выделены ацетилолеанолевая и ацетилбетулиновая к-ты. Гидролиз остатка с последующей кристаллизацией продукта из CH_3OH дает урсоловую к-ту. При перекристаллизации смеси метиловых эфиров продуктов ацетилирования легко получается чистый метиловый эфир ацетилолеанолевой к-ты. Порция спиртового экстракта, растворимая в воде, была обработана ацетатом Pb; из фильтрата путем хроматографирования на бумаге были выделены глюкоза и фруктоза. Из щел. фракции выделены кислые в-ва, 1,4% флобафена (?) и 0,105% нейтр. жирного масла. С. А.

75044. Стереохимия α-амирина. Битон, Холсалл (The stereochemistry of α-amyrin. Beton J. L., Hulsall T. G.), Chemistry and Industry, 1954, № 51 1560—1561 (англ.)

На основании хим. и спектральных данных для α-амирина предлагается строение (**I**) и отвергаются ф-лы, предложенные для него ранее (Ewen и др., J. Chem. Soc., 1944, 28; РЖХим, 1955, 542). УФ-спектр (—)-α-амирадиена (**II**) идентичен с УФ-спектром $\Delta^{7,9(12)}$-эйфадиенола-3β и характерен для гетероаннулярных диеновых хромофорных групп. ИК-спектр **II** содержит полосы при 801 и 789 *см*$^{-1}$ (в CS_2), характерные для тризамещ. двойных связей. В отличие от **I** β-амирин (**III**) не дает сопряженного диена, что авторы объясняют различным сочленением колец *D* и *E* в **I** и **III**. 17-CH_3-группы в **I** занимает более устойчивое α-положение, малая реакционная способность **I** объясняется аксиальной ориентацией 20-CH_3-группы (20β) и э-положением 19-CH_3-группы (19 β). Л. Б.

75045. Стероиды. Физер (Steroids. Fieser Louis F.), Scient. Amer., 1955, **192**, № 1, 52—60 (англ.)

Популярное изложение основных достижений химии стероидов. Л. Б.

75046. Синтезы в группе эстрогенных гормонов. VIII. Химия производных 2-метил-2-карбокси-6-оксициклогексанона. Протива, Илек, Новак, Адлерова, Шимак, Кноблох (Synthetické pokusy ve skupině estrogennich hormonů. VIII. Chemie dervátu 2-methyl-1-2-karboxy-6-hydroxycyklohekanonu. Protiva Miroslav, Jilek Jiři O., Novák Ludvìk, Adlerová Edita, Šimák Vladislav, Knobloch Eduard), Chem. listy, 1955, **49**, № 8, 1193—1217 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 1, 159—180 (нем.; рез. русс.)

С целью нахождения нового пути синтеза эстрона предпринята попытка синтеза 3-метил-3-карбоксициклогексанон-2-уксусной к-ты (**I**). Бромированием 2-метил-2-карбэтоксициклогексанона в CCl_4 получен 2-метил-2-карбэтокси-6-бромциклогексанон (**II**), т. кип. 132—134°/3,6 *мм*, выход 93%. При кипячении (10 мин.) 1 *г* **II**, 2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина (ДНФ), 30 *мл* спирта и 6 *мл* конц. HCl получают 2,4-динитрофенилозазон 1,2-дикето-3-метил-3-карбэтоксициклогексана (**III**), т. пл. 184—185° (из этилацетата). Кипячение **II** с метилатом Na в CH_3OH приводит к смеси изомеров (т. кип. 128—136°/10 *мм*, выход 81%), состоящей на 50% из 2-метил-2-карбэтокси-6-метоксициклогексанона (**IV**), из которой обычно получали **III** [однажды был получен 2,4-динитрофенилгидразон **IV**, т. пл. 180—181° (из этилацетата)]. При внесении р-ра 82 *г* **II** в 100 *мл* CH_3OH в кипящий р-р CH_3ONa (из 11,5 *г* Na) в 200 *мл* CH_3OH получают 13 *г* диметилкетальлактона 2-метил-2-карбокси-6-оксициклогексанона (**V**), т. пл. 83° (из петр. эф.). 33,3 *г* метилового эфира 2-циклогексанонкарбоновой к-ты кипятят 3 часа с 250 *мл* C_6H_6 и 4,9 *г* Na-порошка и затем еще 4 часа с 30,2 *г* CH_3J; получают 2-метил-2-карбометоксициклогексанон, т. кип. 98—99°/7,5 *мм*, который при бромировании 23,7 *г* Br в 25 *мл* CCl_4 дает 6-бромпроизводное, при кипячении (2 часа) которого с р-ром 3,3 *г* Na в 100 *мл* CH_3OH получают **V** и 2-метил-2-карбометокси-6-метоксициклогексанон (**VI**), т. кип. 145—147°/15 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 175° (из петр. эф.-бзл.). **VI** получают также при кипячении **IV** с CH_3ONa в CH_3OH; при действии ДНФ на жидкую часть продукта этой р-ции получают 2,4-динитрофенилгидразон лактона 2-метил-2-карбокси-6-оксициклогексанона (**VII**), т. пл. 173° (из сп.). При кипячении 2 *г* **V** с р-ром 0,5 *г* KOH в 30 *мл* спирта раскрывается лактонный цикл и образуется соответствующая Na-соль. При кипячении **V** с 5%-ной метанольной HCl происходит этерификация карбоксила, реакционная смесь с ДНФ дает метиловый эфир, соответствующий **III**, т. пл. 179—180° (из петр. эф.). Гидролиз **V** с р-ром HCl в бутиловом спирте приводит к соответствующему бутиловому эфиру, т. пл. 105—108° (из в бзл.-петр. эф.). При кипячении **V** с р-ром 5 *мл* конц. H_2SO_4 в 50 *мл* диоксана (2 часа) получают в-во с т. кип. 100—130°/10 *мм*, которое с ДНФ в CH_3COOH дает **VII**; аналогично кипячением **V** со смесью HCl-к-ты и CH_3COOH получают 2,4-динитрофенилгидразон 6-метил-2-циклогексен-1-она, т. пл. 193—195° (из петр. эф.-этилацетата). 21,4 *г* неочищ. **IV** при гидролизе (кипячение 10 час., с 60 *мл* 10%-ного NaOH) дают 1,5 *г* **V** обработкой водн. слоя получают 1-метил-1-карбокси-2-метокси-2,3-оксидоциклогексан, т. пл. 141—143° (из бзл.). Перемешиванием 10,7 *г* **IV** ,с 100 *мл* петр. эфира, 7,9 *г* NH_4Cl и 9,7 *г* KCN получают 5,9 *г* 1-циан-2-метил-2-карбэтокси-6-метоксициклогексанола, т. пл. 142° (из сп.-петр. эф.). Обработка **II** этилатом Na приводит к 2-метил-2-карбэтокси-6-этоксициклогексанону, т. кип. 110—135°/10 *мм*, который с ДНФ дает **III**. Аналогично из **II** и бензилата Na получают 2-метил-2-карбэтокси-6-бензилоксициклогексанон, т. кип. 128—130°/0,4 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 135° (из петр. эф.-этилацетата). Нагреванием (3 часа, 140°) **II** с CH_3COONa и CH_3COOH получают 2-метил-2-карбэтокси-6-ацетоксициклогексанон (**VIII**) в виде смеси стереоизомеров (**VIIIa**) и (**VIIIб**), выход 66%, т. кип. 105—115°/0,5 *мм*. Конденсация **VIII** с $BrCH_2COOC_2H_5$ по Реформатскому приводит к 1-карбэтоксиметил-2-метил-2-карбэтокси-6-ацетоксициклогексанолу (**IX**), выход 35%, т. кип. 120—130°/0,1 *мм*. Дегидрацией неочищ. **IX** кипячением с 97%-ной HCOOH (3 часа) получают этиловый эфир 2-метил-2-карбэтокси-6-ацетоксициклогексилиденуксусной к-ты (**X**) (положение двойной связи не установлено), выход 49%, т. кип. 111—120°/0,4 *мм*. При гидрировании на Pd в спирте **X** дает этиловый эфир 2-метил-2-карбэтокси-6-ацетоксициклогексилуксусной к-ты (**XI**), выход 50%, т. кип. 95—97°/0,1 *мм*. Кипячением (6 час.) **XI** с изопропилатом алюминия (**XII**) в спирте получают этиловый эфир 2-метил-2-карбэтокси-6-оксициклогексилиден-(или циклогексенил)-уксусной к-ты, выход 74%, т. кип.106—111°/10 *мм*. При попытке дезацетилирования **X** с **XII** вместо ожидаемого **I** после р-ции с ДНФ получают **III**. При разгонке большого кол-ва **VIII** выделяют фракцию с т. кип. 137—140°/2,5 *мм*, *n D* 1,462, из которой при добавлении петр. эфира выпадает **VIIIa**, т. пл. 83—84° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180—181° (из сп.). **VIIIб** выделен из реакционной смеси при попытке дегидратации **IX** с $SOCl_2$ в пиридине при 50°, т. пл. 76° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 138° (из сп.). При щел. гидролизе (кипячение 7 час.

с р-ром KOH в CH_3OH) из **VIIIa** и **VIIIб** получают смесь изомеров 2-метил-6-оксициклогексанона (**XIIIa**), т. кип. 88—92°/10 *мм*, и (**XIIIб**), т. кип. 90—94°/10 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 223° (из бзл.). Дезацетилированием **VIIIa** 5%-ным спирт. HCl (20°, 70 час.) получают 2-метил-2-карбэтокси-6-этоксициклогексанон (**XIV**), т. кип. 130—132°/12 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 109° (из сп.). Аналогично из **VIIIв** получают стереоизомер **XIV** (**XIVa**), т. кип. 100°/2,5 *мм*: 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 105—107° (из сп.). С избытком ДНФ **XIV** и **XIVa** дают **III**. При стоянии метанольного р-ра **VIIIв** с водн. р-ром $KHCO_3$ (48 час.) получен 2-метил-2-карбэтокси-6-оксициклогексанон, т. кип. 80—83°/0,4, *мм*, который с ДНФ дает **III**. Конденсация **VIIIa** с $BrCH_2COOC_2H_5$ по Реформатскому приводит к 2,6-лактону 2-метил-2-карбокси-6-оксициклогексилиденуксусной к-ты, т. пл. 172—1˝6° (из эф.-CH_3OH), который при кипячении со спирт. KOH дает 2-метил-6-оксициклогексилиден-(или циклогексенил)-уксусную к-ту, т. пл. 101—103° (из водн. CH_3OH) На основании образования 2,6-лактона авторы придают **VIIIa** *цис*-конфигурацию. Из **VIIIб** с $BrCH_2COOC_2H_5$ получают лактон 2-метил-2-карбэтокси-1,6-диоксициклогексан-1-уксусной к-ты, т. пл. 92—93° (испр., из петр. эф.-бзл.), на основании чего авторы приписывают **VIIIв** *транс*-конфигурацию. Приведены данные об ИК-спектрах **VIIIa** и **VIIIб**. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 938.
Antonín Emr

75047. **Изучение синтеза половых гормонов. (Работа, удостоенная «Премии прогресса»). О к и** (發情化合物の合成研究. 進歩賞. 大木道則君）, **化學と工業**, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6**, № 5, 205—207 (япон.)

Дан обзор эстрогенной активности синтезированных ранее аналогов гексэстрола и диэтилстильбэстрола. Библ. 10 назв.
Н. Ш.

75048. **О молекулярных комплексах холестерина. Г а р л и н с к а я Е. И.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 1, 87—93.

Изучались условия образования молекулярных комплексов холестерина (**I**) с хлоридами Ca, Zn, Mg, Mn, Co, Ni, Fe, K. Установлено, что две молекулы **I** присоединяют 1 молекулу хлорида металла. Предложен метод получения комплексных соединений **I** и выделения чистого **I** из смесей. Р-р **I** в ацетоне (1 : 15) осаждают избытком спирт. р-ра $CaCl_2$, (0,4 : 1). Осадок промывают спиртом и растворяют в спирте при кипячении, причем по охлаждении выделяется чистый **I**. Этим путем можно выделить чистый **I** из шерстяного жира.
С. Б.

75049. **Синтез желчных стерокислот. XX. Частичный синтез триокси-24-метилкопростана. С е н о** (The synthesis of stero-bile acids. XX. The partial synthesis of trihydroxy-24-methyl-coprostane. S e n o H i r o f u m i), Proc. Japan Acad., 1955, **31**, № 10, 733—736 (англ.)

С целью выяснения деградации желчных стеринов в животном организме авторы синтезировали 24-метилкопростантриол-3α,7α,12α (**I**). К р-ру $(CH_3)_2CHMgBr$ (из 4,5 *г* Mg, 21,5 *г* $(CH_3)_2CHBr$ в 100 *мл* эф.) прибавляют 10 *г* норхолилметилкетона в C_6H_6 и кипятят при перемешивании 5 час. Из продуктов р-ции после хроматографирования выделяют 24-метилкопростантетрол-3α,7α,12α,24 (**II**), выход 0,6 *г*, т. пл. 156—158°. Р-р 4,5 *г* **II** в 100 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, добавляют 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и кипятят еще 30 мин. Остаток после отгонки р-рителя гидролизуют 6%-ным р-ром KOH в CH_3OH (кипячение 1 час). После хроматографирования получают 2,5 *г* некристаллизирующегося 25-метил-Δ^{24}-копростентриола-3α,7α,12α (**III**), который при окислении CrO_3 в CH_3COOH при 20° дает 24-метил-Δ^{24}-копростантрион-3,7,12, т. пл. 235°. При гидрировании 2,5 *г* **III** в CH_3COOH с PtO_2 и последующем омылении кипячением с 3%-ным р-ром KOH в CH_3OH получают 350 *мг* **I**, т. пл. 181—182°. Окисление **I** с CrO_3 в CH_3COOH дает 24-метилкопростантрион-3,7,12, т. пл. 242°; оксим, т. пл. 245—246°. Сообщение XIX см. РЖХим, 1956, 58161.
И. З.

75050. **Δ^5-Стероиды и провитамины D с разветвленной боковой цепью. IV. Превращение некоторых Δ^5-стероидов в провитамины D. Л а у, С т р а т и н г, Б а к к е р** (Δ^5-Steroids and provitamins D with branched side-chains, IV. The convertion of some Δ^5-steroids into provitamins D. L o u w D. F., S t r a t i n g J., B a c k e r H. J.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 11, 1540—1554 (англ.)

При обработке N-бромсукцинимидом (NБС) и последующем дегидробромировании *сим*-коллидином и гидролизе ацетат-17-(1,6-диметилгептил)-Δ^5-андростенола-3β (**I**) и ацетат-17-(1,7-диметилоктил)-Δ^5-андростенола-3β (**II**) дают соответственно 17-(1,6-диметилгептил)-$\Delta^{5,7}$-андростадиенол-3β (**III**) и 17-(1,7-диметилоктил)-$\Delta^{5,7}$-андростадиенол-3β (**IV**). Аналогично диметиламид (**V**) и диэтиламид (**VI**) 3β-ацетокси-Δ^5-*цис*-норхоленовой к-ты превращают в диметиламид (**VII**) и диэтиламид (**VIII**) 3β-ацетокси-$\Delta^{5,7}$-*бис*-норхоладиеновой к-ты (**VIII** в чистом виде не выделен). При восстановлении **VII** $LiAlH_4$ получен 3β-окси-$\Delta^{5,7}$-*бис*-норхоладиенил-22-диметиламин (**IX**). Попытка бромирования посредством NБС 3β-ацетокси-Δ^5-*бис*-норхоленил-22-диэтиламина (**X**) не удалась. Проведено сравнительное исследование УФ-спектров 3,5-динитробензоатов, полученных $\Delta^{5,7}$-стероидов и динитробензоатов холестанола (**XI**), холестерина (**XII**) и 7-дегидрохолестерина (**XIII**). При изучении противорахитного действия продуктов облучения **III, IV, VII, IX** и витамина D_3 (на крысах) получены следующие значения (активность витамина $D_3 = 100$): **III** 1,8%; **IV** 0,9%; **VII** 0,4%; **IX** 1,9%. Эти данные указывают на существенное влияние метиленовых групп в боковой цепи на противорахитную активность. Противорахитное действие усиливается при восстановлении диметиламидогруппы в боковой цепи до диметиламиногруппы. К кипящему р-ру 4 *г* **I** в 25 *мл* CCl_4 добавляют в атмосфере N_2 2,02 *г* NБС, смесь кипятят 4 мин. при освещении, фильтруют, от фильтрата отгоняют CCl_4, добавляют 20 *мл* *сим*-коллидина, нагревают 18 мин. при 135—140° и кипятят с метанольным р-ром KOH (все в атмосфере N_2). Продукт р-ции обработкой 3,5-динитробензоилхлоридом превращают в 3,5-динитробензоат **III**, выход 1,2 *г*, т. пл. 194—195,5° (разл.; из бзл.), [α] *D* —39,8°, гидролиз которого (кипячение 20 мин. с 5%-ным р-ром KOH в CH_3OH в атмосфере N_2) приводит к **III**, выход 87%, т. пл. 110—112° и 127—128° (возможно с кристаллизационной водой). Аналогично 3 *г* **II** превращают в 3,5-динитробензоат **IV**, выход 1,6 *г* (неочищ.), т. пл. 193,5—195,5° (разл.; из C_6H_6), [α] *D* —38,4°, образующий при гидролизе **IV**, т. пл. 75—80° (с выделением воды). В условиях синтеза **III** превращают **V** в **VIII**, т. пл. 236—238° (из ацетона), [α] *D* —67,1°, гидролиз которого приводит к диметиламиду 3β-окси-$\Delta^{5,7}$-*бис*-норхоладиеновой к-ты, т. пл. 239,5—240,5° (из бзл.), [α] *D* —113,5°, а из **VI** получают смесь **VIII** и его $\Delta^{4,6}$-изомера, содержащую ~50% **VIII**. Аналогичный результат получен при бромировании и дегидробромировании диэтиламида 3β-(3,5-динитробензокси)-Δ^5-*бис*-норхоленовой к-ты и диметиламида 3β-ацетокси-Δ^5-холеновой к-ты. 820 *мг* **VII** восстанавливают с 800 *мг* $LiAlH_4$ в кипящем эфире (24 часа в аппарате Сокслета). После обработки выделяют **IX**, выход почти колич., т. пл. 163,5—165,5° (из ацетона); ацетат (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 24 часа), т. пл. 171,5—172,5° (из ацетона), [α] *D* —55,7°. 1 *г* **X** кипятят 4,5 мин. с 560 *мг* NБС в 20 *мл* CCl_4. После обработки получают бромгидрат **X**, т. пл. 293—294,5° (из сп.). Этерификацией 3,5-динитробензоил-

хлоридом из холестанола, холестерина и 7-дигидрохолестерина получают соответственно **XI**, т. пл. 187—188°; **XII**, т. пл. 205—207°, и **XIII**, т. пл. 192—193°. [α]. *D* определены в $CHCl_3$ (1,5—2%-ный р-р). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 50880. Л. Б.

75051. Стереохимия реакции расширения кольца D. II. Дезаминирование C_{21}-17β-окси-20-аминостероидов азотистой кислотой. Рамирес, Стафьей (The nitrous acid deamination of 17β-hydroxy-20-amino-C_{21} steroids. Stereochemistry of D-homoannulation. II. Ramirez Fausto, Stafiej Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 644—650 (англ.)

Реакция HNO_2 с 20β-амино-17-изоаллопрегнандиолом-3β,17β (**I**) протекает стереоспецифично и приводит к 17aβ-метил-*D*-гомоандростанол-3β-ону-17 (**II**). Наличие активной CH_2-группы в **II** доказано его превращением в 17aβ-метил-16-оксиметилен-*D*-гомоандростанол-3β-он-17 (**III**). При обработке щелочью **II** переходит на 30% в 17aα-метил-*D*-гомоандростанол-3β-он-17 (**IV**), полученный также нитрозированием 20α-аминоаллопрегнандиола-3β,17α (**V**). Такое же состояние равновесия **II** и **IV** (7 : 3) достигается также при обработке щелочи чистого **IV**, откуда следует, что 17a-CH_3-группа занимает экваториальное положение в **II** и аксиальное положение в **IV**. Аналогичное равновесие 17a-эпимеров устанавливается при обработке щелочью 17aβ-метил-*D*-гомоандростандиона-3,17 (**VI**) или его 17aα-эпимера. Образование термодинамически менее устойчивого **IV** из **V** показывает, что р-ция **V** с HNO_2 проходит через промежуточное состояние, в котором наиболее затрудненное положение занимают наименьшие по объему заместители. На основании литературных данных рассчитаны значения частного вращения 17α-OH-группы, 17aα-CH_3-группы, 20α-CH_3COO-группы и 20α-CH_3CONH-группы в различных стероидных соединениях. 5 *г* ацетата дегидроэпиандростерона в спирте гидрируют 18 час. с Pd/C; омылением продукта р-ции (K_2CO_3, CH_3OH, кипячение 2 часа) получают андростанол-3β-он-17 (**VII**), выход 91%, т. пл. 172—174°. Ранее описанным методом (Shoppe S. W., Prins D. A., Helv. chim. acta, 1943, **26**, 185) **VII** превращают в 3-ацетат 17-изоаллопрегнандиол-3β,17β-она-20 (**VIII**), т. пл. 184—186°. К р-ру 4,3 *г* **VIII** в 185 *мл* спирта добавляют р-р 9,25 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 9,35 *г* CH_3COONa в 93 *мл* воды, смесь кипятят 12 час., упаривают и отфильтровывают 3-ацетат 20-оксимидо-17-изоаллопрегнандиола-3β,17β (**IX**), выход 98%, т. пл. 255—257° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}$ *D* —15±2° (*c* 1; в пиридине), 8 *г* **IX** гидрируют в CH_3COOH с PtO_2 (41 час.); омыление продукта р-ции (K_2CO_3, водн. CH_3OH, кипячение 2 часа) приводит к **I**, выход 53,5%, т. пл. 221—223° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* —12±1° (*c* 1; в сп.); 3-ацетат **I** (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 24 часа), т. пл. 260—261° (из бзл.), $[\alpha]^{25}$ *D* —29±2° (*c* 1; в хлф.). К р-ру 0,76 *г* **I** в 10 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* воды добавляют при охлаждении (1,5 часа) 1,28 *г* $NaNO_2$ в 250 *мл* воды, смесь выдерживают 8 час. при 0° и 10 час. при 20°, выливают в воду и экстрагируют эфиром. После обработки получают **II**, выход 68%, т. пл. 210—212° (из бзл.), $[\alpha]^{25}$ *D* —54±1° (*c* 1; в хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон **II**, т. пл. 237—238° (из хлф.-CH_3OH); ацетат **II** (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 12 час.), т. пл. 162—164° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* —45±2° (*c* 1; в ацетоне); —51±2° (*c* 1; в хлф.). Смесь 160 *мг* **II**, 52 *мг* CrO_3, 3,2 *мл* CH_3COOH и 5 капель воды выдерживают 18 час. при 20°; после обычной обработки выделяют **VI**, выход 52%, т. пл. 196—199° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* —35±1° (*c* 0,38; в хлф.). К р-ру 200 *мг* **II** в 10 *мл* C_6H_6 добавляют сухой CH_3ONa (из 43 *мг* Na) и затем р-р 0,26 *мл* $HCOOC_2H_5$ в 13 *мл* C_6H_6. Смесь перемешивают в атмосфере N_2 40 час. при 20°, выливают в воду, органич. слой экстрагируют водн. NaOH, из объединенного водн. р-ра после подкисления выделяют **III**, выход 170 *мг* (неочищ.), т. пл. 159—169° (из эф.). 75 *мг* **IV** (т. пл. 222—225°) и 269 *мг* KOH в 35 *мл* спирта кипятят 13 час. в атмосфере N_2, р-р упаривают, подкисляют, разбавляют водой, осадок экстрагируют эфиром и выделяют смесь **II** (77%) и **IV** (23%). При аналогичной обработке **II** получают смесь 66% **II** и 34% **IV**. Ацетилированием смеси эпимерных циангидринов, полученных из дегидроэпиандростерона, синтезируют диацетат 17α-циано-Δ^5-андростендиол-3β,17β, т. пл. 203—206°, который восстанавливают $LiAlH_4$ до 17α-аминометил-Δ^5-андростендиола-3β,17β, т. пл. 215—220°. Обработка последнего $NaNO_2$ в водн. CH_3COOH приводит к Δ^5-*D*-гомоандростенол-3β-ону-17 (т. пл. 178—180°), ацетат которого при гидрировании с Pt-катализатором и последующим окислением CrO_3 в CH_3COOH и щел. гидролизе дает *D*-гомоандростанол-3β-он-17a, т. пл. 193—195°. Приведены данные об ИК-спектрах **I**, **II** и **IV**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 6919. Л. Б.

75052. Сапонин из китайского лекарственного средства бай-тоу-вэн ***Anemone chinensis*** **Bunge. Чжу Жэнь-хун, Чжоу Юнь-ли** (中藥白頭翁中的皂鹼素. 朱任宏, 周韻麗), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 23, 328—331 (кит.)

При экстракции эфиром китайского лекарственного средства бай-тоу-вэн (корни *Anemone chinensis* Bunge), применяемого при лечении дизентерии и лихорадки, выделено нейтр. кристаллич. в-во $C_{30}H_{52}O_{10}$, т. пл. 229—232°. Последующей обработкой растительного материала горячим спиртом и осаждением спирт. р-ра ацетоном выделен новый сапонин (**I**) (выход 9%), который после очистки и обработки MgO имеет состав $C_{45}H_{76}O_{20}$ и плавится при 220—230° (разл.), $[\alpha]^{25}$ *D* —40°. При гидролизе **I** 5%-ной H_2SO_4 получен кристаллич. сапогенин (**II**) $C_{27}H_{44}O_4$, выход 43,2%, т. пл. 284°, $[\alpha]^{17}$ *D* 0,351° (*c* 1,0; C_5H_5N); ацетат т. пл. 253°. Из гидролизата после отделения **II** получен озазон глюкозы. Содержание сахара 38,41%. Эфирных масел в **I** после извлечения нейтр. в-ва, а также в корнях растения не обнаружено. В связи с тем, что **I** и **II** по свойствам отличаются от всех описанных в литературе, для них предложено название анемосапонин и анемосапогенин. Г. Ч.

75053. Терпеноиды. XVIII. Сапонин из клевера ***Trifolium repens.*** **Уолтер, Быков, Томпсон, Робинсон, Дьерасси** (Saponin from ladino clover (*Trifolium repens* Terpenoids. XVIII. Walter E. D., Bickoff E. M., Thompson C. R., Robinson C. H., Djerassi Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4936—4937 (англ.)

Из спирт. экстракта свежесрезанного клевера *Trifolium repens* (**I**) выделена смесь (не менее трех) сапонинов (**II**), гидролизом которой получены глюкоза, галактоза, ксилоза, рамноза, идентифицированные хроматографированием на бумаге, и к-ты неизвестного строения, а также соясапогенолы B (**III**), C (**IV**) и, вероятно, A. 150 *кг* **I** на 2 дня погружают в 360 *л* 95%-ного спирта, фильтрат упаривают до 30 *л* и, отделив спирт. р-р, остаток экстрагируют эфиром и водой. Из водн. и эфирных р-ров, экстрагируя последний водой, получают **II**, выход 0,23%, считая на сухой **I**, т. разл. 225° (из водн. CH_3OH), α^{25} *D* —3,3° (CH_3OH). Р-р 2 *г* Ca-Mg-соли **II** в 1800 *мг* 50%-ного спирта фильтруют через 50 *г* смолы Дауэкс-50, концентрируют до 100 *мл* и получают **II**, выход 1,93 *г*. Смесь 10 *г* **II**, 600 *мл* 50%-ного спирта и 20 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 68 час., промытый сухой осадок в среде эфира (800 *мл*) обрабатывают углем и получают смесь сапогенинов, выход 1,35 *г* (неочищ.), т. разл. 235° (из CH_3OH-хлф.). Р-р 20 *г* этого в-ва в 1 *л* C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3; вымыванием 0,5 и 2,5%-ным р-ром CH_3OH в C_6H_6 и затем абс. CH_3OH и выделяют соответственно **III**, выход 75%, т. пл. 260°,

(из CH_3OH с $CHCl_3$), α^{25} *D* +91° (хлф.); триацетат, т. пл. 180—181° (из CH_3OH-хлф.), α^{24} *D* +78°; **IV**, выход 20%, т. пл. 240—241° (из CH_3OH-хлф.), α^{25} *D* +63° (хлф.); диацетат, т. пл. 205—207° (из CH_3OH-хлф.), α^{27} *D* +58° (хлф.). Окислением диацетата **IV** SeO_2 описанным ранее методом (Ruzicka L. и др., Helv. chim. acta, 1939, **32**, 767) получают $\Delta^{11,13(18)(?)15}$-триен, т. пл. 208—211° (из CH_3OH), $\lambda_{\text{макс}}$ (в сп.) 241, 249 и 259 *мμ*, lg ε 4,2, 4,23 и 4,17. Сообщение XVII см. РЖХим, 1956, 50873. С. К.

75054. Иервин. IX. Различные новые производные. Айзлин, Мур, Винтерштейнер (Jervine. IX. Miscellaneous new derivatives. Iselin B. M., Moore M., Wintersteiner O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 403—407 (англ.)

Описан ряд новых производных иервина (**I**) и исследование стереохим. конфигурации этих соединений. При восстановлении тетрагидроиервина (**II**) Na в бутаноле получен диол, образующий триацетат или N-моноацетат — в зависимости от условий; последний при окислении дает N-ацетилтетрагидроиервон (**III**). **III** так же получен при окислении N-ацетилтетрагидроиервина. На основании этих данных вышеуказанному диолу придается строение тетрагидроиервинола-11α (**IV**). Соответствующий 11α-эпимеру (**Va**) 11β-эпимер (**V**) получен восстановлением **II** $LiAlH_4$. Строение **V** подтверждается устойчивостью одного из гидроксилов к ацетилированию и образованием диацетилтетрагидроиервина (**IIa**) при окислении диацетата **V** (**Va**). Особенности значения [α] *D* и характера Δ [*M*] *D* при переходе от α-эпимеров к β- или от 11-кетонов к эпимерным 11-спиртам, по

II R = C(OH)(H), R′ = O;
IV R = C(OH)(H), R′ = C(OH)(H)
V R = R′ = C(OH)(H)

сравнению с аналогичными данными для обычных стероидов, объясняются наличием рядом с $C_{(11)}$ двух асимметрич. центров у $C_{(9)}$ и $C_{(13)}$. При восстановлении **I** $LiAlH_4$ получен дигидроиервин (**VI**) и иервинол (**VII**), быстро изменяющийся при хранении. Ацетилирование **VII** не затрагивает одной OH-группы; на этом основании **VII** придается строение 11β-ола. Бромирование диацетата **I**(**Ia**) приводит к образованию двух стереоизомерных дибромидов, которым на основании УФ-спектров, легкой отщепляемости брома Zn в спирте придается строение *транс*-5,6-дибромидов (**VIIIa** и **VIIIб**), **VIIIa** — стойкий изомер, оба брома экваториальные, **VIIIб** — быстро изменяющийся изомер, оба брома полярные. Отличие значений Δ [*M*]*D* в этом случае, по сравнению с 5,6-дибромидами для других стероидных соединений, объясняется влиянием специфики строения или совместной кристаллизацией **VIIIa** и **VIIIб**. При бромировании **I** в аналогичных условиях получен бромгидрат дибромида **I** (**VIIIв**). Предлагается метод превращения **I**, **VI** или **II** в соответствующие О-ацетаты **I**, **VI** или **II** путем кипячения в CH_3COOH. В аналогичных условиях образуется и ацетат холестерина. **IV** получен, как описано ранее (Jacobs, Huebuer, J. Biol. Chem., 1947, **170**, 635), т. пл. 283—285°, $[\alpha]^{27}$ *D* +39,5° (*c* 0,86). Ацетилированием **IV** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20 час., 20°) получен триацетат (**IVa**), т. пл. 175—178° (из гексана), $[\alpha]^{23}$ *D* +69° (*c* 1,17); ацетилированием **IV** с $(CH_3CO)_2O$ в CH_3OH получен N-ацетат **IV** (**IVб**), т. пл. 257—259° (из ацетона), $[\alpha]^{25}$ *D* +84°. Окисляют 120 *мг* **IVб** в 4 *мл* CH_3COOH р-ром 37 *мг* CrO_3 в 7,4 *мл* CH_3COOH, выделяют 76 *мг* **III**, т. пл. 267—271° (из сп.), $[\alpha]^{26}$ +27,5° (*c* 0,950); моно-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 225—256° (из бзл.-сп.). Восстанавливают **II** с помощью $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, из фракций $CHCl_3$- и $CHCl_3$-CH_3OH (до 5%) получают **V**, т. пл. 246,5—248,5 (из водн. CH_3OH, с последующим высушиванием при 138/0,1 *мм*), $[\alpha]^{21}$ *D* +25° (*c* 0,938), ацетилированием **V**, как указано выше, получен **Vб**, $[\alpha]^{20}$ *D* +59° (*c* 0,77). Окисляют 51 *мг* **Va** CrO_3 в CH_3COOH, получают 32 *мг* **IIa**, т. пл. 218—220° (из водн. сп.). Восстанавливают 1,5 *г* **I** $LiAlH_4$, как указано выше. Из нерастворимой в эфире части (394 *мг*) продуктов р-ции после кристаллизации из CH_3OH-ацетона получают **VII**, т. пл. 278—283°, $[\alpha]^{25}$ *D* —70° (*c* 0,922) диацетат, т. пл. 213—217° (из ацетон-эф.), $[\alpha]^{25}$ *D* —36° (*c* 0,894). Из растворимой в эфире части получают 122 *мг* **VI**, т. пл. 240—242° (из ацетона), $[\alpha]^{25}$ *D* —73° (*c* 1,03; в сп.). К р-ру 1 *г* **Ia** в 10 *мл* CH_3COOH, содержащей 1 *г* CH_3COOK, добавляют 4,4 *мл* р-ра Br в CH_3COOH (90,6 *мг* Br в 1 *мл*). Продукт р-ции разделяют на растворимую (А) и нерастворимую (В) в эфире фракции. Из В получают 80 *мг* **VIIIa**, т. пл. 157—158° (из сп.), $[\alpha]^{25}$ —46° (*c* 1,196); из А получают 615 *мг* **VIIIб**, т. пл. 146—147° (из сп.), $[\alpha]^{24}$ *D* —68° (*c* 1,39). Кипятят 40 *мг* **VIIIa** (или **VIIIб**) с 200 *мг* Zn-пыли в 5 *мл* спирта 1 час, после добавления воды кристаллизуется 27 *мг* **Ia**. К р-ру 100 *мг* **I** в 3 *мл* CH_3COOH добавляют 3,1 *мл* брома в CH_3COOH (15,1 *мг/мл*) в течение 90 мин. При стоянии кристаллизуется 51 *мг* **VIIIв**, т пл. 217—219° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* —88° (*c* 0.328; в 50%-ном сп.). Кипятят 500 *мг* **I** в 10 *мл* CH_3COOH 18 час., после обычной обработки получают 221 *мг* О-ацетилиервина (**IX**), т. пл. 227—229° (из ацетона), $[\alpha]^{27}$ *D* —138° (*c* 0,54; в абс. сп.). Аналогично получены: О-ацетилдигидроиервин (**X**), выход 66%, т. пл. 280—282° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}$ *D* —100° (*c* 0,948), —86° (*c* 0,548; в абс. сп.), О-ацетилтетрагидроиервин (**XI**), выход 49%, т. пл. 250—252°, $[\alpha]^{25}$ *D* —48° (*c* 0,851), [α] *D* определены в $CHCl_3$. Приведены данные ИК-спектров для **III**, **IVa**, **V**, **Vб**, **VII**, **VIIIв**, **IX** и УФ-спектров для **VIIIa — в**, **IX** и **X**. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 50890. А. М.

75055. К изучению изомерных форм гермина. Сообщение 5. Об алкалоидах *Veratrum*. Аутерхофф, Крафт (Zur Kenntnis der isomeren Formen des Germins. 5. Mitteilung: Über Veratrin-Veratum-Alkaloide. Auterhoff H., Kraff H. B.), Arch. Pharmazie, 1954, 287/59, № 6, 332—336 (нем.)

Показано наличие α-кетольной группировки в изогермине (**I**) сравнением УФ-спектров дегидроизогермина (**II**) и дегидроцевагенина (**III**), полученных при действии хлористого трифенилтетразолия (**IV**) на **I** и цевагенин (**V**) (см. сообщение IV РЖХим, 1956, 58166, см. также РЖХим, 1955, 14081), и образованием из **I** и **II** *бис*-фенилгидразона дегидроизогермина (**VI**). **II** дает с $FeCl_3$ черное окрашивание, характерное для диосфенольной группировки. При действии 20%-ного KOH на смеси гермина (**VII**) и **I** получен псевдогермин (**VIII**). Авторы указывают на взаимосвязь аминоспиртов этой группы:

O= / HO— I; O= / HO— II; C_6H_5NH—N= / C_6H_5NH—N= VI

верацевин (γ-цевин), **VII** (α-гермин) и протоверин представляют первоначальные, естественные формы аминоспиртов; **V** (изоцевин, изоверацевин), **I** и изопротоверин — соответствующие α-кетольные формы аминоспиртов; α-цевин (цевин), **VIII** и псевдопротоверин — соответствующие стабильные формы. 5 *г* алкалоидов из *Veratrum album*, очищенных от цервина и протовератри-

на, нагревали с 25 *мл* спирта и 4,5 *мл* 2 н. NaOH 30 мин., после отделения слабых оснований смесь **I** и **VII** была разделена обработкой этилацетатом, из фильтрата получено 0,5 *г* **VII**, из нерастворившейся части 1 *г* **I**, т. пл. 250° (из этилацетата-эф.), $\lambda_{макс}$ 275 *мμ* (lg ε ~2,0). 200 *мг* **I**, 15 *мл* 1%-ного р-ра **IV** и 20 *мл* 1 н. NaOH оставили на 4 дня в темноте при ~20°, после отделения фармазана получен **II**, выход 25%, $C_{27}H_{41}O_8 \cdot H_2O$, т. пл. 175° (из эф.), $[\alpha]_D^{10}$ —16° (*c* 0,3, сп.), $\lambda_{макс}$ 270 *мμ* (ε 3,70). К р-ру 100 *мг* **I** в 20 *мг* CH_3COOH и 2 *г* воды прибавили 300 *мг* $C_6H_5NHNH_2$-HCl, 0,6 *г* CH_3COONa в 2 *г* воды и кипятили 4 часа, получен **VI**, выход 99%, $C_{39}H_{53}O_6N_5$, т. пл. 290° (разл.). 2 *г* смеси **I** и **VII**, 40 *мл* 20%-ного KOH в спирте нагревали 5 час., продукт р-ции хроматографировали на Al_2O_3 из эфира, вымывали последовательно $CHCl_3$ и CH_3OH; из метанольного р-ра получено 300 *мг* **VIII**, $C_{27}H_{43}O_8N$, т. пл. 170°, $[\alpha]_D^{10}$ +9,7° (*c* 1,025; сп.). Т. П.

75056. Алкалоиды *Veratrum*. Сообщение 7. Строение кольца *F* и абсолютная конфигурация атома C_{25} в цевине. Егер, Прелог, Зундт, Вудуорт (Veratrum-Alkaloide. 7. Mitteilung. Die Konstitution des Ringes F und die absolute Konfiguration des Kohlenstoffatoms 25 des Cevins. Jeger O., Prelog V., Sundt E., Woodward R. B.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2302—2306 (нем.)

Ранее при окислении цевина (**I**) CrO_3 среди других продуктов получено в-во $C_6H_{11}ON$, предположительно, 5-метилпиперидон-(2) (**II**) (Craig L. C., Jacobs W. A., J. Biol. Chem., 1941, **141**, 258, 267), который может образоваться из **I** за счет кольца *F*. Для доказательства строения **II** предпринят его синтез. Из D-(+)-цитронеллаля (**III**) получен амид D-(+)-цитронелловой к-ты (**IV**) (по способу Caldwell A. G. и др. J. Chem. Soc., 1946, 599). Из **IV** при озонировании и последующем окислении H_2O_2 в CH_3COOH синтезирован моноамид D-(+)-β-метиладипиновой к-ты (**V**). При гофмановском расщеплении **V** образовалась δ-амино-γ-метилвалериановая к-та, которая была циклизована в D-(+)-5-метилпиперидон-2 (**VI**). ИК-спектры **II** и **VI** идентичны, $[\alpha]_D$ равны, но противоположны по знаку, откуда следует, что **II** представляет собой L-(—)-5-метилпепиридон-2. Этим же показано, что в **I** С-атомы с 23 по 27 не имеют кислородной функции и что кольцу *F* может быть приписано строение **VII**, где $C_{(25)}$ имеет L-конфигурацию (Chan R. S., Ingold C. K., J. Chem., Soc., 1951, 612), а CH_3-группа находится в β-положении к кольцу *F*. 34,5 *г* оксима **III** (т. кип. 125—128°/9 *мм*, n_D 1,472) с 5,5 *г* скелетного Ni перемешивают 2 часа при 102°, получают **IV** $C_{10}H_{19}ON$, т. пл. 80—81,5° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{21}$ +9° (*c* 1,08). 1 *г* **IV** растворяют в 20 *мл* лед. CH_3COOH, пропускают 20 мин. 4%-ную смесь O_3 с O_2 (500 *мл/мин*); р-р кипятят 2 часа с 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, CH_3COOH отгоняют в вакууме, выделяют **V**, $C_7H_{13}O_3N$, выход 0,6 *г*, т. пл. 132—133° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{22}$+ +13,5° (*c* 1,18); 1 *г* **V** медленно прибавляют к охлажд. до 0° р-ру, приготовленному из 1,2 *г* Br, 1,5 *г* NaOH и 20 *мл* H_2O. После растворения **V** слабо нагревают на водяной бане 1 час, подкисляют разб. HCl и выпаривают досуха. Остаток растворяют в воде, р-р промывают эфиром, подщелачивают водн. NH_3 до pH 6 и выпаривают в вакууме досуха, остаток обезвоживают выпариванием с абс. CH_3OH, затем к нему многократно добавляют CH_3OH, насыщ. HCl с последующим упариванием. Остаток растворяют в 20 *мл* р-ра NH_3 и извлекают эфиром. Водн. р-р доводят до pH 7 прибавлением HCl и извлекают эфиром непрерывно 48 час., выход неочищ. **VI** 0,41 *г*, масло. 0,44 *г* неочищ. **VI** в 10 *мл* C_6H_6 хроматографируют на 14,2 *г* Al_2O_3, вымывают C_6H_6 и эфиром. При вымывании эфиром-метанолом (9 : 1) получают **VI**, $C_6H_{11}ON$, т. кип. 136—145° (т-ра бани)/9 *мм*, выход 0,115 *г*, т. пл. 40°, $[\alpha]_D^{22}$ +84° (*c* 2,18), в-во гигроскопично. Для получения **II** из **I** к 1 *л* сернокислого р-ра, полученного после окисления **I** CrO_3 и извлеченного эфиром, прибавляют при нагревании 30%-ный р-р NaOH до pH 6—7, выпавший осадок отсасывают, промывают водой, из фильтрата при охлаждении выпадают кристаллы Na_2SO_4, которые отфильтровывают, фильтрат подщелачивают до pH 8 и пропускают CO_2 до pH 7, оставляют на 12 час. Остаток отфильтровывают, фильтрат выпаривают в вакууме. Из остатка кипящим $CHCl_3$ извлекают **II**, выход неочищ. **II** 42 *мг*. 273 *мг* неочищ. **II** в 10 *мл* C_6H_6 хроматографируют на 8,5 *г* Al_2O_3, вымывают эфиром-CH_3OH (9 : 1), получают **II**, т. пл. 38—40°, $[\alpha]_D^{21}$ —89° (*c* 0,96). Приведены кривые ИК-спектров **IV**, **V**, **II** и **VI**. $[\alpha]_D$ определено в спирте. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 49034. К. У.

75057. Алкалоиды *Veratrum*. Сообщение 8. О строении колец *C* и *D* цевадина и родственных ему алкалоидов. Мийович, Зундт, Кибурц, Егер, Прелог (Veratrum-Alkaloide. 8. Mitteilung. Über die Konstitution der Ringe C und D des Cevadins und verwandter Alkaloide. Mijovič M. V., Sundt E., Kyburz E., Jeger O., Prelog V.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 231—239 (нем.)

Цевадин (**I**) $C_{32}H_{49}O_9N$ — эфир ангеликовой к-ты (**II**) и алкамина верацевина $C_{27}H_{43}O_8N$, при окислении CrO_3 дает соединение $C_{32}H_{41}O_7N$ (**III**). **III** дает сине-фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$ и характерный УФ-спектр, аналогичный спектру 7-окси-инданона-1 (**IV**). Авторы предполагают, что в молекуле **III** имеется система **IV**, что подтверждено ИК-спектром **III** и следующими р-циями. При действии на **III** CH_2N_2 получают метиловый эфир (**V**), который не дает цветной р-ции с $FeCl_3$, вследствие метилирования фенольного гидроксила. При каталитич. гидрировании **III** с PdO_2 в спирте присоединяется 1H_2; УФ-спектр идентичен **III**. При гидрировании **III** с PtO_2 в CH_3COOH присоединяются 2 H_2; УФ-спектр отличается от спектра **III** и является типичным спектром замещ. фенола; в этом случае кроме двойной связи остатка **II** гидрируется и карбонил в системе **IV**. Восстановление **III** $LiAlH_4$ приводит к кристаллич. в-ву $C_{27}H_{39}O_6N$ (**VI**). УФ-спектр в нейтр., кислой и щел. среде показывает, что это соединение — замещ. фенол; в ИК-спектре отсутствуют типичные полосы CO-групп, следовательно, остаток **II** отщепляется и карбонильные группы восстанавливаются во вторичные OH-группы. Из сравнения состава **VI** и **III** следует, что **III** имеет две CO-группы, из которых одна входит в систему **IV**. При действии разб. щелочей **III** изомеризуется с образованием кристаллич. в-ва (**VII**), ИК-спектр которого не идентичен спектру **III**, УФ-спектр остается неизменным, очевидно, происходит эпимеризация при $C_{(5)}$. Результаты исследования являются подтверждением недавно предложенной ф-лы **I** (РЖХим, 1955, 49032). Следует считать, что при образовании **III** происходит перегруппировка циклов *C* и *D* по схеме (**VIII**) → (**IX**) → (**X**) → **IV**. В **I** и **II** и в изомерах последнего — цевагенине и цевине, а также в родственных сложных эфирах — цевацине и вератридине, кольцо *C* пятичленное, а *D* — шестичленное; при $C_{(16)}$ находится вторичный OH; в кольце *B* атом O находится при $C_{(9)}$; при $C_{(17)}$ не может находиться атом H, так как при наличии OH-группы при $C_{(20)}$ в β-положении к карбинолу легко мог бы образоваться α,β-непредельный кетон, который был бы обнаружен УФ-спектром. К р-ру

1 г I в 10 мл CH_2Cl_2 и 20 мл CH_3COOH прибавляют по каплям 5 мл смеси Килиани (60 г $Na_2Cr_2O_7$, 80 г конц. H_2SO_4 и 270 мл H_2O), через 10 мин. (~20°) охлаждают до 0°, прибавляют 15 мл CH_3OH для разложения $H_2Cr_2O_7$; прибавляют 15%-ный р-р NH_3 до pH 9 и извлекают эфиром, выход **III** 100 мг, после противоточного распределения (CCl_4-85%-ный CH_3OH) т. пл. 230—231° (из водн. ацетона), $[\alpha]_D$ +22,5° (с 1,47; хлф.). К 135 мл **III** в 50 мл CH_3OH прибавляют избыток эфирного р-ра CH_2N_2, получают **V** $C_{33}H_{43}O_7N$, т. пл. 222—224° (из водн. ацетона), $[\alpha]_D$ ±0° (с 0,57; хлф.). К 1,1 г **III** в 6 мл CH_3OH прибавляют 1,15 мл 2 н. NaOH, кипятят в атмосфере N_2 30 мин., охлаждают, прибавляют 6 мл 5%-ной CH_3COOH до pH 6—7, выпаривают в вакууме, растворяют в $CHCl_3$, промывают водой, получают **VII** $C_{32}H_{41}O_7N$, т. пл. 226—228° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D$ +57° (с 1,38; хлф.). 600 мг **III** в 50 мл тетрагидрофурана (**XI**) с 600 мг $LiAlH_4$ в **XI** оставляют 2 часа при перемешивании, кипятят 20 час., получают 60 мг **VI**, т. пл. 260—261° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D$ +19° (с 0,896; хлф.-сп.). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров **III**, **V**, **VI**, **VII**. К. У.

75058. **Алкалоиды *Veratrum*. Сообщение 9. Абсолютная конфигурация $C_{(10)}$ в цевине и родственных ему алкалоидах. Гаучи, Егер, Прелог, Вудуорд** (Veratrum-Alkaloide. 9. Mitteilung. Absolute Konfiguration des Kohlenstoffatoms 10 in Cevin und verwandten Alkaloiden. Gautschi F., Jeger O., Prelog V., Woodward R. B.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 296—303 (нем.)

При расщеплении децевиновой к-ты (**I**), продукта распада цевина (**II**) (см. ф-лу **I** в пред. реф., C_3-эпимер, R = H), получают (+)-*цис*-9-метилдекалон-1 (**III**), который связан конфигуративно со **II** (РЖХим, 1955, 49033). **III** имеет только два асимметрич. атома С, из которых $C_{(9)}$ соответствует $C_{(10)}$ **III**. **II** использован авторами для установления абс. конфигурации $C_{(10)}$ **II**. **III** с этилформиатом в присутствии C_2H_5ONa переходит в 2-оксиметиленсоединение (**IV**), которое при окислении H_2O_2 в щел. среде дает (+)-*цис*-β-[2-метил-2-карбокси-циклогексил-(1)]-пропионовую к-ту (**V**). Авторами **V** конфигуративно связана с (—)-*транс*-2-оксо-10-метил-$\Delta^{3,6}$-гексагидронафталином(**VI**), который связан со стероидами и с глицериновым альдегидом (РЖХим, 1955, 43106). **VI** восстановлен в (—)-*транс*-9-метилдекалон-3 (**VII**). При окислении **VII** HNO_3 получена (—)-*транс*-1-метилциклогексан-1,2-диуксусная к-та (**VIII**), которая циклизована в (+)-*транс*-8-метилинданон-(2) (**IX**); **IX** окислен в (—)-*транс*-[2-метил-2-карбоксициклогексил-(1)]-уксусную к-ту (**X**); **X** была превращена в ее *цис*-изомер (**XI**) (см. РЖХим, 1956, 9667) через получение (+)-*транс*-9-метил-1,3-диоксодекагидроизохинолина (**XII**) и его *цис*-изомера (**XIII**). Ввиду трудной доступности **XI** был приготовлен ее рацемат (**XIV**) (Bachmann и др., J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1963) из эфира циклогексанон-2-карбоновой-1 к-ты; из смешанного метил-(—)-ментилового эфира **XIV** хроматографированием на Al_2O_3 выделен (—)-изомер, при омылении которого получена (—)-*цис*-(2-метил-2-карбоксициклогексил-(1)-уксусная к-та (**XV**). Последняя р-цией Арндта — Эйстерта превращена в (—)-*цис*-β-[2-метил-2-карбоксициклогексил-(1)]-пропионовую к-ту (**XVI**), отличавшуюся от **V** только знаком вращения. ИК-спектры **XVI** и **V** (приведены кривые) идентичны. Таким образом, $C_{(10)}$ **II** имеют ту же абс. конфигурацию, как у стероидов и тритерпенов. Из 14 асимметрич. атомов **II** 7 могут быть конфигуративно связаны с $C_{(10)}$ и у $C_{(16)}$ стоит *э*-OH (РЖХим, 1955, 49032). О конфигурации $C_{(15)}$ см. РЖХим, 1956, 74056. Конфигурация $C_{(8)}$, $C_{(13)}$, $C_{(20)}$ и $C_{(22)}$ не определена. К взвеси 250 мг C_2H_5ONa в 7 мл абс. C_6H_6 в атмосфере N_2 (0°) при перемешивании прибавляют 0,5 мл этилформиата, через 30 мин. прибавляют р-р 157 мг **III** в 2,5 мл C_6H_6, перемешивают ~18 час. при 20°; прибавляют охлажд. 2 н. H_2SO_4, извлекают эфиром, из эфирного р-ра извлекают охлажд. 2%-ным р-ром KOH, получают 150 мг **IV**, которое растворяют в 4,5 мл спирта и 5 мл 2 н. NaOH и окисляют 1,5 мл 30%-ной H_2O_2 1 час (~20°), кипятят 2 часа, прибавляя 2 раза по 1,5 мл 30% H_2O_2, получают 142 мг маслянистой жидкости; из фракции т. кип. 150—180°/0,15 мм выделено 35 мг **V**, $C_{11}H_{18}O_4$, т. пл. 124—125,5° (из ацетона-гексана), $[\alpha]_D$ +30° (с 0,89; ацетон), 1,2 г **VII** приливают по каплям к 1,5 мл кипящей конц. HNO_3, прибавляют 4,8 мл горячей воды, кипятят 30 мин.; выход **VIII** 500 мг, $C_{11}H_{18}O_4$, т. пл. 194—195° (из ацетона-гексана), $[\alpha]_D$ —31° (с 1,13; ацетон). 500 мг **VIII** смешивают с 50 мг $Ba(OH)_2$, медленно нагревают до 280—300° 30 мин.; отгоняется **IX**, выход 300 мг, $C_{10}H_{16}O$, $[\alpha]_D$ + 275° (с 0,85; ацетон); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 153—155° (из хлф. и CH_3OH). 1,75 г **IX** окисляют HNO_3 как при **VII**, выход **X** 440 мг, $C_{10}H_{16}O_4$, т. пл. 140—141,5° (из ацетона-гексана), (с 1,78; ацетон). 748 мг **X** и 2,5 мл CH_3COCl кипятят 2 часа без доступа влаги, CH_3COCl отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 10 мл диоксана с 10 мл конц. водн. NH_3 и кипятят 1,5 часа; выпаривают в вакууме, остаток нагревают (160°, 45 мин.), сублимируют при 160—200°/11 мм; выход **XII** 538 мг, $C_{10}H_{15}O_2N$, т. пл. 146—147,5° (из CH_2Cl_2-гексана), $[\alpha]$ +66° (с 1,03; хлф). 187 мг **XII** и 190 мг Pd/C нагревают в трубке при 250—260° 4 часа, растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на 7 г Al_2O_3, вымывают 60 мл C_6H_6, получают 75 мг **XIII**, т. пл. 105—107° (из CH_2Cl_2-гексана); $[\alpha]_D$ +4° (с 1,02; хлф.). 38 мг **XIII** и 7 мл 20%-ного спирт. р-ра KOH нагревают в трубке при 160—165° 10 час., получают 37 мг **XI**, т. пл. 161—163°, $[\alpha]_D$ +8° (с 1,15; ацетон). 2,15 г **XIV** в ацетоне этерифицируют эфирным р-ром CH_2N_2, растворяют в 30 мл спирта, прибавляют 11 мл 1 н. NaOH и кипятят 2,5 часа, выход (±)-*цис*-[2-метил-2-карбметоксициклогексил-(1)]-уксусной к-ты (**XVII**) 2,216 г, т. кип. 187—190°/11 мм. 627 мг **XVII**, 2 мл $SOCl_2$ и 1 каплю C_5H_5N нагревают 10 мин. при 50—60°; продукт р-ции перегоняют при 142—155° (водоструйный насос), прибавляют р-р 445 мг (—)-ментола в 5 мл C_5H_5N и оставляют при ~20° на 24 часа, получают 979 мг эфира. Для разделения р-р 4,535 г эфира в смеси петр. эфир-бензол (10 : 1) хроматографируют на 270 г Al_2O_3, вымывают 1 л того же р-рителя, получают 1,393 г; затем вымывают смесью эфира с CH_3OH (10 : 1); эту фракцию омыляют кипячением с р-ром 3,5 г KOH в 12 мл H_2O и 12 мл спирта 10 час., получают 410 мг к-ты, $[\alpha]_D$ —1,9° (с 2,46; аце-

тон) после нескольких перекристаллизаций получают 95 *мг* **XV**, $[\alpha]_D$ —9° (*c* 1,86; ацетон). 170 *мг* **XV** переводят в хлорангидрид монометилового эфира, как описано при рацемате, затем растворяют в эфире, прибавляют 12 *мл* эфирного р-ра CH_2N_2, через 4 часа р-ритель отгоняют в вакууме, диазокетон растворяют в 5 *мл* CH_3OH и при кипячении прибавляют взвесь Ag_2O (из 3 *мл* 10%-ного р-ра $AgNO_3$) по порциям в течение 2,5 часа; получают 220 *мг* диэфира, который омыляют кипячением с р-ром 750 *мг* KOH в 2,5 *мл* H_2O и 2,5 *мл* спирта 9 час.; после перегонки в высоком вакууме при 150—190° получают 110 *мг* **XVI**, $[\alpha]_D$ —30° (*c* 0,9; ацетон); для **V** и **XVI** p*K* 7,89 (в $CH_2OHCH_2OCH_3$). К. У.

75059. О строении тацеттина. Икеда, Тейлор, Уео (Concerning the structure of tazettine. Ikeda T., Taylor W. J., Uyeo S.), Chemistry and Industry, 1955, № 35, 1088—1089 (англ.)

Восстановлением тацеттина (**I**) $LiAlH_4$ получают секотацеттин (**II**) с т. пл. 118—119°, $[\alpha]_D$+ 65° (сп.): ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 184—185°. **II** с 3%-ным р-ром H_2SO_4 дегидратируют в ангидросекотацеттин (**III**), т. пл. 135—136°, $[\alpha]_D$+224° (сп.); иодметилат, т. пл. 221—223° (разл.). Гофманское расщепление **III** приводит к продукту (**IV**); иодметилат, т. пл. 249—251° (разл.). Из последнего при гофманском расщеплении получено безазотистое в-во (**V**), т. пл. 147—150°; в ИК-спектре отсутствует карбонильная полоса, но в-во образует 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 227—229°. При окислении **V** $KMnO_4$ образуется

Ia R = OH, R' + R'' = O;
II R = OH, R' = H, R'' = OH;
III R = H, R' + R'' = O;
IV R = $CH_2N(CH_3)_2$, R' = H;
V R + R' = CH_2;
VI R + R' = O.

лактон (**VI**), т. пл. 151—152°. Дальнейшее окисление **VI** приводит к 3,4-метилендиоксидифенилдикарбоновой-2',6-к-те (**VII**), т. пл. 251—253°. Строение **VII** доказано синтезом. При нагревании (230°, 3,5 часа) метиловых эфиров 6-бромпипернониловой к-ты и 2-иодбензойной к-ты (**VIII**) в присутствии медной Cu-бронзы получают **VII**, выход 10%. Аналогично из 6-бромпиперональ и **VIII** синтезируют 6-формил-2'-карбометокси-3,4,-метилендиоксидифенил, выход 7%, т. пл. 103—104°, восстановление которого с $NaBH_4$ приводит к **VI**. Указанные выше р-ции согласуются с ф-лой (**Ia**), предложенной для **I** ранее (РЖХим, 1956, 39705). Основываясь на ней, нельзя удовлетворительно объяснить образование из **I** фенантридиновых производных, поэтому авторы предлагают для **I** новую ф-лу (**Iб**), как возможную. Г. С.

75060. К стереохимии метелоидина. Хейснер (Notiz zur Stereochemie des Meteloidins. Heusner Alex), Z. Naturforsch., 1954, **9b**, № 10, 683 (нем.)

Работой Фодора с сотрудниками (РЖХим, 1956, 61653) в основном выяснена пространственная конфигурация алкалоида метелоидина (3,6,7-триокситропан-3-тиглиновый эфир) путем превращения продукта его гидролиза — телоидина в четвертичный лактоноидид (**I**). Автор провел опыты, подтверждающие, что гидроксил при $C_{(3)}$ находится в *транс*-положении к N-мостику. В этих опытах из 3-ацетилпсевдотелоидинацетонида (**II**) (R = CH_3, R'= $COCH_3$) окислением $KMnO_4$ получен норпсевдотелоидинацетонид (**III**) (R = R'= H), иглы, т. пл. 177,5—179,5° (из бзл.), который при действии *n*-нитробензальдегида (РЖХим, 1954, 28867) дал 2-(*n*-нитрофенил)-тетрагидрооксазин норпсевдотелоидинацетонида (**IV**), выход 90%, т. пл. 134—135° (из изопропилового эфира). Эти превращения доказывают, что в псевдотелоидине OH при $C_{(3)}$ находится в *цис*-положении к N-мостику, а следовательно, в эпимерном телоидине — в *транс*-положении. Таким образом

метелоидин является эфиром 3α, 6β, 7β-триокситропана. В. П.

75061. Синтез цефарантина. VII. Кондо, Катаока, Баба (Cepharanthine の合成研究. 第7報. 近藤平三郎, 片岡英世, 馬場義雄), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюдзё нэмпо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1953, **4**, 20—29, 70—72 (япон.; рез. англ.)

Различными методами получены производные β-фенилэтиламина с целью изучения путей синтеза 2-метокси-2',3'-метилендиокси-4,5'-*бис*-(β-аминоэтил)-дифенилового эфира (**I**) из 2-метокси-2',3'-метилендиокси-4,5'-диформилдифенилового эфира (**II**). 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CHO$ (**III**) с помощью KCN и последующего ацетилирования превращают в 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH(OCOCH_3)CN$ (**IV**), выход 90%, т. пл. 69—71°. Восстановление **IV** над Pd/C приводит к образованию 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2$ (**V**), выход 66,5%, т. пл. 207—210°. Применение этого метода к **II** не дало положительного результата. **III** с CH_3NO_2 дает 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH$=$CHNO_2$ (**VI**), выход 70%, т. пл. 160—161°; восстановлением последнего над PdO в среде CH_3COOH и CH_3OH при 2,1 *ат* получают **V**, выход 72%. Из **III** и CH_3NO_2 получен так же α-(3,4-метилендиоксифенил)-β-нитроэтанол (**VII**), выход 51%, т. пл. 94—95°. Из **VII** синтезирован α-(3,4-метилендиоксифенил)-α-хлор-β-нитроэтан, превращенный в **VI**. Аналогично производное нитростирола (ПНС), полученное из **II**, при восстановлении дает **I** лишь с выходом 32%. Предполагают, что низкий выход замещ. β-фенилэтиламина при гидрировании ПНС обусловлен трудностью восстановления аминостирола, образующегося на первой стадии гидрирования. Показано, что восстановление дибромидов ПНС над PdO в CH_3OH при атмосферном давлении приводит к замещ. β-фенилэтиламинам с высокими выходами. Дибромиды ПНС получают действием Br_2 в $CHCl_3$ и CS_2 на ПНС. Получены следующие в-ва (перечислены дибромид ПНС, выход в %, т. пл. в °C, продукт его восстановления, выход в %, т. пл. в °C): $C_6H_5(CHBr)_2NO_2$, 92, 85—86, $C_6H_5(CH_2)_2NH_2 \cdot HBr$, 91, 256—259, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3(CHBr)_2NO_2$, —, масло; 3,4-$CH_2O_2C_6H_3(CH_2)_2NH_2 \cdot HBr$, —, 210—212°, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CHBr)_2NO_2$, 94, 112—113; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CH_2)_2NH_2 \cdot HBr$, 85,3, 176—177; пикрат, т. пл. 165—166; 3-CH_3O-4-$(C_6H_5CH_2O)C_6H_3(CHBr)_2NO_2$, 84, 116—117. 3-$CH_3O$-4-$(C_6H_5CH_2O)C_6H_3(CH_2)_2NH_2 \cdot HBr$, 95, 234—235, пикрат, т. пл. 197—198. Получен также 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2$-$CHBrNO_2$, т. пл. 101—102°. Е. Ц.

75062. Исследование путей синтеза эметина. II. Синтез бромистого *рац*-рубрэметиния. Сугасава, Бан (Studies on the synthesis of emitine. II. Synthesis of *rac*-rubremetinium bromide. Sugasawa Shigehiko, Ban Joshio), Proc. Japan. Acad., 1955, **31**, № 1, 31—35 (англ.)

Исследован путь синтеза эметина из β-3,4-диметоксифенэтиламина (**I**) по той же схеме, по которой из бензиламина был получен 1-(N-бензил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилметил)-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолин (см. сообщение РЖХим, 1956, 71723). Синтез закончен получением хлоргидрата хлористого 9,10,1'',2''-тетрадегидроэметиния (**II**), строение которого доказывают превращением в бромистый рубрэметиний (**III**), полученный так же из природного эметина. Смешивают **I**, этилмалоновую к-ту и формалин в водно-спиртовом р-ре, выпадает N-гомовера-

триламинометилэтилмалоновая к-та (**IV**), выход 93%, т. пл. 166° (разл.). Декарбоксилируют **IV** кипячением с 60%-ной CH_3COOH, упаривают досуха и остаток этерифицируют, пропуская HCl в спирт. р-р до насыщения.

III

Получают этиловый эфир N-гомовератриламинометил-*н*-масляной к-ты (**V**), т. кип. 160—162°/0,02 *мм*; пикрат, т. пл. 129—130,5° (из сп.). При обработке **V** $ClCOCH_2COOC_2H_5$ и Na_2CO_3 по Шоттен — Бауману получают этиловый эфир α-(N-карбэтоксиацетогомовератриламинометил)-*н*-масляной к-ты (**VI**), который при циклизации под действием $POCl_3$ и гидрировании дает 2-(2-карбэтоксибутил)-1-карбэтоксиметил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**VII**), т. пл. 78—79° (из гексана), полученный ранее другим путем (РЖХим, 1954, 21713).

VII **VIII—XII**

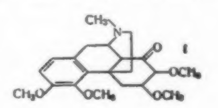
VIII R = O, **IX** R = C (CH) $COOC_2H_5$, **X** R = CHCOOH

XI R = C(H)CH_2COOH, **XII** R = C(H)$CH_2CONHCH_2CH_2C_6H_3(OCH_3)_2$-3,4

При циклизации **VI** Na в ксилоле по Дикману и кипячении продукта р-ции с 10%-ной CH_3COOH (HCl (к-та) вызывает раскрытие лактама и декарбоксилирование) получают 1-гомовератрил-2,4-диоксо-4-этилпиперидин (**VIII**); семикарбазон, т. пл. 169° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 169° (разл.; из сп.). Обработка **VIII** этиленгликолем в кипящем C_6H_6 с добавкой *п*-толуолсульфокислоты приводит к образованию с высоким выходом N-гомовератрил-2-оксо-4-этилендиокси-5-этилпиперидина, т. пл. 275—280°/0,07 *мм*. При конденсации **VIII** с $CNCH_2COOC_2H_5$ по Копу получают этиловый эфир 1-гомовератрил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилиден-α-циануксусной к-ты (**IX**), выход 80%. При этерификации **IX**, гидролизе и декарбоксилировании получают 1-гомовератрил-2-оксо-5-этил-4-пиперилиденуксусную к-ту (**X**), которая при каталитич. гидрировании дает 1-гомовератрил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилуксусную к-ту (**XI**). В результате обработки последней $SOCl_2$ и конденсации с **I** получают N-гомовератрил-2-оксо-5-этил-4-пиперидилацетогомовератриламид (**XII**). Двойная изохинолиновая циклизация **XII** под действием $POCl_3$ в кипящем толуоле приводит к образованию **II**. При добавлении KJ к р-ру **II** в 10%-ной HCl и спирте выпадает аморфный иодгидрат иодида (**XIII**). Получить в кристаллич. виде в-ва **IX**, **X**, **XI**, **XII** и **XIII** не удалось. Обрабатывают **II** водн. р-ром $Hg(CH_3COO)_2$, CH_3COOK и CH_3COOH, нагревают при ~100°, затем кипятят, фильтруют и фильтрат обрабатывают H_2S. Р-р упаривают в вакууме и подкисляют конц. HCl, выпадает хлористый рубрэметиний, т. пл. 120° (разл.). При добавлении к водн. р-ру последней KBr получают **III**, т. пл. 180—185° (из воды). Н. Ш.

75063. Алкалоиды *Stephania japonica*. Miers XVII. О хасубанонине. III. Синтезы 3,4,6,8- и 3,4,5,7-тетраметоксифенантрена. (Алкалоиды *Menispermaceae*. CVII). Кондо, Сатоми, Одэра (Alkaloids of *Stephania japonica* Miers. (XVII). On Hasubanonine (III). Syntheses of 3,4,6,8- and 3,4,5,7-Tetramethoxyphenanthrene.(Alkaloids of menispermaceous plants. CVII.). Kondo Heisaburo, Satomi Masakichi, Odera Toshiko), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюдзё немпо, Annual Rept ITSUU Lab., 1953, **4**, 1—5 (япон.), 45—50 (англ.)

Установлена идентичность метилхасубанола, продукта разложения алкалоида хасубанонина (**I**) с синтетич. 3,4,6,8-тетраметоксифенантреном (**II**), что подтверждает предлагаемую авторами ф-лу **I**. Синтез **II** осуществлен следующим образом. Резорцин превращен в β-резорциловую к-ту, которая при метилировании $(CH_3)_2SO_4$ в щел. среде дала 2,4-диметоксибензойную к-ту (**III**). Действием на эфир. р-р хлорангидрида **III** (из 6,4 *г* **III**) избытка CH_2N_2 (выдержка ~12 час) получен 2,4-диметокси-ω-диазоацетофенон (**IV**), выход 4,4 *г*, т. пл. 82—85° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 4,4 *г* **IV** в 100 *мл* диоксана добавляют смесь 30 *мл* 28%-ного NH_4OH и 5 *мл* 10%-ного $AgNO_3$, нагревают 30 мин. при 70°, прибавляют еще 40 *мл* 28%-ного NH_4OH, кипятят 1 час, выделяют амид 2,4-диметоксифенилуксусной к-ты (**V** — к-та), выход 2,2 *г*, т. пл. 131—132° (из воды), омыляемый нагреванием с 40%-ным NaOH (30 мин., при т-ре бани 150°) до **V**, выход 0,9 *г*, т. пл. 110—111° (из водн. сп.). **V** превращена в 3,4,6,8-тетраметоксифенантренкарбоновую-9 к-ту (**VI**) по методу Пшора (Ann., 1911, **382**, 59). При конденсации **V** с 2-нитровератровым альдегидом получена α-(2′,4′-диметоксифенил)-2-нитро-3,4-диметоксикоричная к-та (**VII**), т. пл. 230—232° (испр.). **VII** восстановлена до α-(2′,4′-диметоксифенил)-2-амино-3,4-диметоксикоричной к-ты (**VIII**), т. пл. 209—210° (испр.). Диазотирование и циклизация **VIII** привели к **VI**, т. пл. 229—230° (испр.). Декарбоксилированием **VI** (0,05 *г*) в хинолине (2,1 *мл*) в присутствии 0,1 *г* Cu-порошка (нагревание 10 мин. при 195—210° и 20 мин. при 250—255°) получен **II**, т. пл. 107—108°. Аналогичным методом проведен также синтез не описанного в литературе 3,4,5,7-тетраметоксифенантрена (**IX**), исходя из α-резорциловой к-ты (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит. 1949, сборн. 2) через следующие в-ва: 3,5-диметоксибензойную к-ту; 3,5 диметокси-ω-диазоацетофенон, т. пл. 72—73° (из бзл.); 3,5-диметоксифенилуксусную к-ту, т. пл. 100—105° (из эф.); α-(3′,5′-диметоксифенил)-2-нитро-3,4-диметоксикоричную к-ту, т. пл. 195—198°; α-(3′,5′-диметоксифенил)-2-амино-3,4-диметоксикоричную к-ту, т. пл. 183—186°, и 3,4,5,7-тетраметоксифенантренкарбоновую-9 к-ту, т. пл. 205—207° (из 70%-ного CH_3OH). При дебокарбоксилировании последней получен **IX**, т. пл. 92—93° (из CH_3OH-эф.); пикрат, т. пл. 160—161° (из CH_3OH). Сообщение II см. Annual Rept ITSUU Lob., 1952, **3**, 37. Л. Н.



75064. Алкалоиды *Stephanica japonica* Miers. XVIII. О протостефанине. VIII. Алкалоиды *Menspermaceae*. CVIII. Кондо, Такэда (Alkaloids of *Stephania japonica* Miers (XVIII). On protostephanine (VIII). Alkaloids of menispermaceous plants. CVIII. Kondo Heisaburo, Takeda Kyoji), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюдзё нэмпо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1953, **4**, 6—11 (япон.), 51—58 (англ.)

Установлено, что тетраметоксифенантрен, образующийся при перегонке с Zn-пылью алкалоида протостефанина (**I**) (Annual Rept. ITSUU Lab., 1950, **1**, 39), представляет собой 2,3,6,8-тетраметоксифенантрен (**II**). Окисление **I** 2%-ным р-ром $KMnO_4$ привело к метиловому эфиру метагемипиновой к-ты. Осуществлен синтез **II**, исходя из 2,4-диметоксифенилуксусной к-ты (**III**) по методу Пшора (Ber., 1900, **32**, 3412). Конденсацией **III** с 6-нитровератровым альдегидом получена α-(2′,4′-диметоксифенил)-2-нитро-4,5-диметоксикоричная к-та, выход 41%, т. пл. 189—190° (из CH_3OH). Последняя восстановлена до α-(2′, 4′-диметоксифенил)-2-амино-4,5-диметоксикоричной к-ты (**IV**), т. пл. 204—206°. Диазотированием и циклизацией в присутствии Cu **IV** превращена в 2,3,6,8-тетраметоксифенантренкарбоновую-9 к-ту (**V**), выход 40%, т. пл. 229—230° (из ацетона-CH_3OH). При декарбоксилировании в хинолине **V** дала **II**, т. пл. 165—166° (из ацетона-эф.); пикрат, т. пл. 188°. **III** получена

по способу, ранее примененному авторами (см. пред. реф.). При окислении **II** H_2CrO_4 образуется 2,3,6,8-тетраметоксифенантренхинон (**VI**), т. пл. 268° (из хлф.). Взаимодействие **VI** с избытком *o*-фенилендиамина в смеси $CHCl_3$ и CH_3OH (кипячение 1 час) приводит к феназину, т. пл. 193° (из хлф.-CH_3OH). Действием Ag_2O на водно-метанольный р-р иодметилата **I** получено четвертичное аммониевое основание, из продуктов окисления его 2%-ным р-ром $KMnO_4$ выделен **VI** и в-во (**VII**), т. пл. 281° (разл.), являющееся, вероятно, тетраметоксифлуоренонкарбоновой-4 к-той; метиловый эфир (**VIII**), т. пл. 223—224° (из хлф. = CH_3OH); оксим **VIII**, т. пл. 251—252° (разл., из CH_3OH). Приведены кривые УФ-спектров **II**, **VII**, флуоренона и флуоренонкарбоновой-4 к-ты. Л. Н.

75065. Алкалоиды *Stephania japonica* Miers. XIX. О протостефанине. IX. (Алкалоиды *Menispermaceae*. CXVII) Кондо, Такэда (Alkaloids of *Stephania japonica* Miers. (XIX). On protostephanine (9). (Alkaloids of menispermaceous plants. CXVII). Kondo Heisaburo, Takeda Kyoji), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюдзё нэмпо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1954, **5** 1—4 (япон.), 51—54 (англ.)

Основание (**I**), т. пл. 162—164°, полученное при гофмановском распаде бромпротостефанина (см. Annual Rept. ITSUU Lab., 1952, **3**, 45), было подвергнуто озонированию; образовавшийся озонид (**II**), при каталитич. гидрировании с Pd / C поглощает 2 моля H_2, что устанавливает наличие в **I** двух винильных групп, одна из которых расположена в ядре, а другая в конце боковой цепи, так как при разложении **II** водой образуется 1 моль HCHO. Разложение **II** в присутствии скелетного Ni приводит к образованию тетраметоксибромдифенилдиальдегида (**III**), т. пл. 178°; диоксим **III**, т. пл. 242° (из CH_3OH). Положение заместителей в **III** не установлено. Окислением **III** $KMnO_4$ в ацетоне получена тетраметоксибромдифенилдикарбоновая к-та (**IV**), т. пл. 259° (разл., из ацетона); диметиловый эфир **IV**, т. пл. 194—195° (из ацетона). На основании этой и предшествующих работ авторы считают доказанным наличие сопряженных двойных связей в третьем кольце протостефанина (**V**). Приведены кривые УФ-спектра **III** и ИК-спектра **V**. Л. Н.

75066. Алкалоиды *Stephania japonica* Miers. XX. Об алкалоиде с курареподобным действием. Выделение инсуларина. (Алкалоиды *Menispermaceae*. CXXVIII). Сатоми (Alkaloids of *Stephania japonica* Miers (XX). On the alkaloid with a curare-like action. Isolation of insularine. (Alkaloids of menispermaceous plants. CXXVIII). Satomi Masakichi), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюдзё нэмпо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1955, **6**, 1—2 (япон.). 31—33 (англ.)

Инсуларин (**I**), главный алкалоид *Cissampelos insularis* Makino, выделен из стеблей *Stephania japonica* Miers. Приведены кривые ИК- и УФ-спектров. Фармакологич. испытания показали значительную курареподобную активность **I**. 5 *кг* растения экстрагируют горячим CH_3OH, отделяют фенольные и кристаллич. нефенольные алкалоиды, остаток растворяют в 4—5 объемах CH_3OH. р-р концентрируют, прибавляют пикриновую к-ту, аморфный осадок пикратов растворяют в 5%-ном NaOH, экстрагируют эфиром основания, которые растворяют в 2—3 объемах CH_3OH, прибавляют CH_3J и нагревают смесь на водяной бане. При охлаждении выпадает иодметилат **I**, $C_{38}H_{40}O_6N_2 \cdot 2CH_3J \cdot 2H_2O$, выход 0,3 *г*, т. пл. 298—300° (разл., из водн. CH_3OH). Л. Н.

75067. Алкалоиды *Stephania japonica* Miers. XXI. О протостефанине. X. (Алкалоиды *Menispermaceae*. CXXIX). Кондо, Такэда (Alkaloids of *Stephania japonica* Miers. (XXI). Of protostephanine. (10). Alkaloids of menispermaceous plants. CXXIX). Kondo Heisaburo, Takeda Hyoji), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюдзё нэмпо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1955, **6**, 4—8 (япон.) 34—40 (англ.)

С целью выяснения строения продуктов разложения бромпротостефанина (см. РЖХим, 1956, 75065) были предприняты попытки синтезировать 6-бром-4,5,3',5'-тетраметоксидифенил-2,2'-дикарбоновую к-ту (**I**). По методу, примененному авторами для получения 2,3,6,8-тетраметоксифенантренкарбоновой-9 к-ты (см. РЖХим, 1956, 75064), осуществлен синтез 5-бром-2,3,6,8-тетраметоксифенантренкарбоновой-9 к-ты (**II**): β-резорциловая к-та при метилировании избытком $(CH_3)_2SO_4$ (в щел. среде) дала 2,4-диметоксибензойную к-ту (**III**), выход 70—93%, т. пл. 106—108°. К р-ру 5 *г* **III** в 20 *мл* лед. CH_3COOH добавляют по каплям р-р 4,5 *г* Br_2 в 10 *мл* лед. CH_3COOH и перемешивают при 0—2° 30 мин., при стоянии выпадает 5-бром-2,4-диметоксибензойная к-та (**IV**), выход 89%, т. пл. 198° (из CH_3OH). **IV** получена также метилированием 5-бромрезорциловой к-ты (выход 19—30%) и из 5-амино-2,4-диметоксибензойной к-ты (**V**) диазотированием и последующим разложением (выход 42—45%). Хлорангидрид **IV** (7,5 *г*), т. пл. 147—148° (из бзл.) действием CH_2N_2 превращен в 5-бром-2,4-диметокси-ω-диазоацетофенон (**VI**), выход 6,2 *г*, т. пл. 143° (разл.). Р-ция **VI** с Ag_2O и $Na_2S_2O_3$ привела к 5-бром-2,4-диметоксифенилуксусной к-те (**VII**), выход 75%, т. пл. 138,5° (из CH_3OH и из эф.). Na-соль **VII** при конденсации с 6-нитровератровым альдегидом дала 2-нитро-4,5-диметокси-α-(5'-бром-2',4'-диметоксифенил)-коричную к-ту, выход 53%, т. пл. 232° (последовательно из CH_3OH, ацетона, CH_3OH). Последняя (1 *г*) была восстановлена до соответствующей аминокислоты (**VIII**), выход 0,9 *г*, т. пл. 176° (из CH_3OH). Диазотированием и выдержкой в присутствии Cu-порошка при 10—15° (4—6 час.) из 0,7 *г* **VIII** получена **II**, выход 0,25 *г*, т. пл. 223° (разл., из ацетона). Было проведено декарбоксилирование **II** в хинолине в присутствии Cu-порошка (240°, 5 мин.), однако соответствующий фенантрен (который предполагалось окислить до 1) выделить в чистом виде не удалось. Второй план синтеза **I** заключался в р-ции Ульмана между метиловым эфиром 6-иод-3,4-диметоксибензойной к-ты (**IX**) и метиловым эфиром 6-бром-5-ацетамино-2,4-диметоксибензойной к-ты с последующей заменой ацетаминогруппы на Br. **IX** получен из метилового эфира 6-амино-3,4-диметоксибензойной к-ты диазотированием (0—2°), выдержкой с р-ром KJ ~12 час. и нагреванием до полного выделения N_2 выход **IX**, 57,5%, т. пл. 107—108° (из CH_3OH). 15,8 *г* 2,4-диметоксибензойной к-ты нитрованием 75 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) при т-ре 3—5° превращены в 5-нитро-2,4-диметоксибензойную к-ту (**X**), выход 85,7%, т. пл. 215,5° (из CH_3OH). При метилировании 5-нитрорезорциловой к-ты $(CH_3)_2SO_4$ получен метиловый эфир **X**, т. пл. 149,5° (из CH_3OH). **X** восстановлена в присутствии Pd / C до 5-амино-2,4-диметоксибензойной к-ты (**XI**), выделенной в виде хлоргидрата, выход 95,5%, т. пл. 210° (разл.). При ацетилировании **XI** дала соответствующую ацетаминокислоту (**XII**), т. пл. 212,5°. Все попытки ввести Br в **XI** или **XII** в положение 6 остались неудачными. Л. Н.

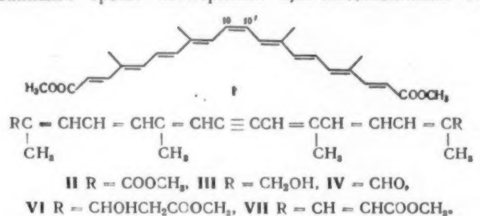
75068. Изучение антиметаболитов. IV. Синтез α, α-диметильного аналога (+)-пантотеновой кислоты. Йёнссон (Studies on antimetabolites. IV. Synthesis of the α,α-dimethyl analogue of (+)-panthothenic acid. Jönsson Åke), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 8, 1491—1492 (англ.)

Получена α,α-диметилпантотеновая к-та $HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)CONHCH_2C(CH_3)_2COOH$ (**I**) конденсацией пантолактона (**II**) и $NH_2CH_2C(CH_3)_2COOCH_2C_6H_5$ (**III**) с последующим удалением бензильного остатка восстановлением. **I** ингибирует рост *Lactobacillus arabinosus* 17—5 с индексом ингибирования, равным 10 000. 60 *г* этилового эфира $CHONHCH_2C(CH_3)_2COOC_2H_5$ кипятят ~12 час. с 150 *мл* 20%-ной HCl, выпаривают досуха, экстрагируют эфиром

и прибавляют 400 *мл* CH_3COCl и 80 *г* PCl_5. Через ~12 час. добавляют 750 *мл* эфира, осадок центрифугируют и нагревают с $C_6H_5CH_2OH$. Р-р фильтруют, разбавляют эфиром и отделяют **III**·HCl, выход 41 *г*, т. пл. 94,5—96° (переосажден эф. из ацетона); пикрат, т. пл. 147—148° (из водн. сп.). 15 *г* **III**·HCl подщелачивают 6 н. NaOH, экстрагируют эфиром, упаривают и конденсируют при 5 час. нагревании на водяной бане с 10 *г* **II**. Разбавляют 50 *мл* воды, подкисляют 2 н. HCl до pH 1—2, экстрагируют эфиром; при упаривании экстракта получают 13,5 *г* масла, которое гидрируют 5 час. в 50 *мл* лед. CH_3COOH над 2 *г* 10%-ного Pd/C. Р-р упаривают, остаток растворяют в 75 *мл* ацетона, фильтруют и упаривают. Оставшийся сироп растворяют в 300 *мл* воды, встряхивают 2 часа с $CaCO_3$, фильтруют и экстрагируют ~12 час. эфиром. Водн. р-р упаривают в вакууме досуха. Остаток растворяют в 75 *мл* CH_3OH, фильтруют и упаривают досуха. 5 *г* полученного в-ва растворяют вновь в 50 *мл* CH_3OH, прибавляют 500 *мл* ацетона и после длительного охлаждения фильтруют и упаривают досуха. Выход моногидрата Са-соли **I** 4,2 *г*, $[\alpha]^{20}D$ + 27,2° (*c* 0,44; вода). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68497. С. А.

75069. Синтезы в ряду каротиноидов. XXXI. Синтез метилового эфира 10,10′-*цис*-биксина. К стереохимии *цис-транс*-изомерных биксинов. Инхоффен, Распе (Synthesen in der Carotinoid-Reihe XXXI. Synthese des 10,10′-*cis*-Bixinmenthylesters. Ein Beitrag zur Stereochemie der *cis-trans*-isomeren Bixine. Inhoffen Hans Herloff, Raspé Gerhard), Liebigs Ann. Chem., 1955, **592**, № 3, 214—221 (нем.)

Осуществлен полный синтез метилового эфира 10,10′-*цис*-биксина (**I**). Диметиловый эфир 8,8′-дегидрокроцетина (**II**) (см. РЖХим, 1954, 18136) восстановлен посредством $LiAlH_4$ до спирта (**III**), последний окислен при помощи MnO_2 до C_{20}-диальдегида (**IV**), который по р-ции Реформатского с $BrCH_2COOC_2H_5$ (**V**) превращен в C_{24}-эфиродиол (**VI**). Дегидратация **VI** привела к метиловому эфиру 10,10′-дегидробиксина (**VII**), гидрирование последнего над катализатором Линдлара дало **I**. Сравнением УФ-спектров **I**, природного метилового эфира биксина (Zechmeister L., Chem. Rev., 1944, **34**, 267), изомерных неометилбиксинов А и С (Zechmeister L., Escue R. B., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 322) и метилового эфира полностью *транс*-биксина (**VIII**) показано, что **I** не идентичен с вышеуказанными тремя изомерными *цис*-соединениями. Изо-



меризация **I** привела к **VIII**, идентичному полученному из природного соединения и синтетич. путем (РЖХим, 1955, 2166). К р-ру 100 *мг* **I** в 30 *мл* абс. тетрагидрофурана при —10° и сильном перемешивании прибавляют по каплям р-р 5 ммолей $LiAlH_4$ в 4,9 *мл* анизола, через 10 мин. вводят 1 *мл* метанола, разлагают разб. H_2SO_4, выход 46 *мг* кристаллич. **III**. **III** встряхивают 2 часа в 10 *мл* петр. эфира с 1 *г* MnO_2, фильтрат выпаривают, остаток растворяют в 50 *мл* C_6H_6-$CHCl_3$ (здесь и далее 4 : 1), фильтруют через Al_2O_3 (2 *см*), выпаривают, получают 28 *мг* **IV**, т. пл. 190—192° (из бзл.-петр. эф.; здесь и далее в капилляре, заполненном N_2). К 2,94 *г* **IV** в 150 *мл* абс. тетрагидрофурана и 6 *г* активированного Zn добавляют (15 мин.) 12 *г* **V**, кипятят (1 час), получают 4,5 *г* **VI**. Из р-ра 4 *г* **VI** в 250 *мл* C_6H_6+ 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ за 10 мин. отгоняют 100 *мл* C_6H_6, промывают р-ром $NaHCO_3$, выпаривают, р-р остатка в C_6H_6-$CHCl_3$ фильтруют через Al_2O_3, получают 570 *мг* **VII**, т. пл. 177—179° (из CH_2Cl_2-петр. эф.); 100 *мг* **VII** гидрируют в 30 *мл* C_6H_6 с 500 *мг* катализатора Линдлара (в темноте, 50°), фильтрат выпаривают в вакууме при 50°, получают 50 *мг* **I**, т. пл. 193—194° (испр., из CH_2Cl_2+ +петр. эф.). 50 *мг* **I** в 100 *мл* циклогексана + немного C_6H_6 кипятят в токе N_2 12 час., выпаривают, хроматографируют на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6-$CHCl_3$), выделяют 13 *мг* **VIII**, т. пл. 207° (испр. из CH_2Cl_2+ сп.) Приведены кривые УФ-спектров **I**, **IV**, **VII** и **VIII** $\lambda_{макс}$ *мμ* в петр. эф. (ε.10^{-3}): **I**, 350, 430, 455, 487 (61, 75 100, 81); **III** (в CH_3OH), 380, 403 (65, 57); **IV**, 260, 410, 435 (18, 92, 95); **VI**, 385, 407 (60, 55); **VII**, 435, 464 (119, 110); **VIII**, 432, 458, 490 (99, 147, 136). Сообщение XXX см. РЖХим, 1956, 61664. Л. Я.

75070. Изучение производных цианамида. XLII. Синтез гуанидиновых соединений и их производных. 6. Синтез аргинина (2). Одо (シアナミド誘導體に關する研究 第42報. グアニジン化合物の合成 的研究．第 6 報．アルギニンの合成．その 2．大戸敬二郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 10, 774—775 (япон.)

5,06 *г* хлоргидрата орнитина (**I**), 5,21 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 25 *мл* воды и 6,8 *г* $CH_3SC(=NH)NH_2 \cdot HCl$ нагревают 2 часа при 80°, смесь нейтрализуют разб. H_2SO_4, отфильтровывают осадок $BaSO_4$, фильтрат упаривают в вакууме до сиропа, нейтрализуют NaOH, добавляют пикриновую к-ту и CH_3OH для осаждения непрореагировавшего **I**, фильтруют, после удаления CH_3OH фильтрат нагревают с HCl (к-той), выделившуюся пикриновую к-ту экстрагируют эфиром, водн. слой упаривают в вакууме для удаления HCl, нейтрализуют NaOH, подкисляют до слабокислой р-ции разб. H_2SO_4, нагревают с 9 *г* флавиановой к-ты в 43 *мл* воды и охлаждают, получают 9,81 *г* аргининфлавианата (**II**); хлоргидрат аргинина, $[\alpha]^{12}D$ + 10,22° (*c* 9,20; вода). 1,98 *г* H_2NCN в 3 *мл* воды прибавляют 2 часа к 5,06 *г* **I** в 8,52 *мл* 1 н. NaOH, выдерживают 2 часа при 80°, смесь нейтрализуют HCl, доводят до объема 100 *мл*, 90 *мл* р-ра упаривают, полученный сироп нагревают 10 мин. при 100 с 15 *мл* конц. HCl и обрабатывают, как указано выше, получают 6,11 *г* **II**; хлоргидрат аргинина, $[\alpha]^{12}D$ + 10,55° (*c* 7,76; вода). Аналогичный синтез с 7,11 *мл* 1 н. NaOH при 10—12° дал 6,12 *г* **II**; хлоргидрат аргинина, $[\alpha]^{14}D$ + 10,64° (*c* 8,70; вода). Сообщение 5 см. РЖХим, 1956, 50920.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 3914. O. Simamura.

75071. Получение некоторых дипептидов, содержащих аспарагин, аспарагиновую кислоту и глутамин. Лич, Линдли (The preparation of some dipeptides containing asparagine, aspartic acid, and glutamine. Leach S. J., Lindley H.), Austral. J. Chem., 1954, **7**, № 2, 173—180 (англ.)

Исследованы различные методы синтеза дипептидов аспарагина (**I**), глутамина и аспарагиновой к-ты (**II**). Р-ция проводилась с хлорангидридами, смешанными ангидридами карбоновых к-т, амидами фосфитов и изоцианатами аминокислот. Для защиты аминогруппы применялись хлорацетильные, фталильные (ФТЛ) и карбобензокси (КБЗ) производные. ФТЛ легко получаются, но при гидролизе иногда образуют О-карбоксибензоильные производные. Отщепить фталильную группу от ФТЛ глицил-глицил-*l*-аспарагина и глицил-*dl*-фенилаланил-*l*-аспарагина действием спирт. р-ра NH_2NH_2 не удалось. Производные **II** можно получить лишь взаимодействием эфиров аминокислот со смешанными ангидридами; производные **I** не образуются совсем. Последние можно получать действием О-фениленхлорфосфита на ациламинокислоты. Этиловый эфир карбобензоксиаспарагинилглицина синтезирован конденсацией ациламинокислоты с эфиром изоцианата аминокислоты, в качестве побочного соединения получено производное дикарбэтоксиэтилмочевины. К 0,05 моля фталилглицина в 100 *мл* диоксана (5°) добавлено с переме-

шиванием 0,05 моля триэтиламина, затем 0,05 моля $ClCOOC_2H_5$ (**III**) и через 5 мин. 0,05 моля *l*-**I** в 50 *мл* 1 н. NaOH. Выход фталилглицил-*l*-аспарагина 79%, т. пл. 205—207° (из воды). Аналогично получены (приведены выходы и т. пл.): КБЗ-глицил-*l*-аспарагин, —, 129,5—131°; фталил-*dl*-аланил-*l* аспарагин, 50%, 197,5—199°; фталил-*l*-аланил-*l*-аспарагин, —, 201—202°; фталил-*l*-лейцил-*l*-аспарагин, 65%, 210—212° (водн. диоксан); КБЗ-*l*-лейцил-*l*-аспарагин (**IV**), 55%, 162—163° (из воды), фталил-*l*-лейцил-*l*-глутамин (**V**), 30%, 123—126° (из этилацетата), КБЗ-S-бензил-*l*-цистеин-*l*-аспарагин (**VI**), т. пл. 180—181°. Сочетание КБЗ-*l*-аспарагина с этиловым эфиром глицина в этих условиях приводит, вероятно, к линейному ангидриду, т. пл. 124—126°. Глицил-*l*-аспарагин (**VII**) синтезирован а) из 3 *г* хлорацетил-*l*-аспарагина и 30 *мл* NH_4OH (3 дня, 20°), б) нагреванием 0,01 моля фталилглициласпарагина с 10 *мл* NH_2NH_2 в 30 *мл* спирта и обработкой 25 *мл* 2 н. HCl (40°, 10 мин.), в) гидрированием КБЗ-глициласпарагина над Pd в 90%-ном спирте **VII**, т. пл. 220° (95% чистоты), R_f 0,58 (в феноле). *l*-Лейцил-*l*-аспарагин получен аналогично из **IV**, т. пл. 219—220° (99% чистоты), R_f 0,85 (в феноле). Глицил-*dl*-глутамин — из хлорацетил-*dl*-глутамина, выход 50%, т. пл. 205° (86,6% чистоты). *l*-Лейцил-*l*-глутамин из **V**, выход 34%, т. пл. 227—229° (93,2% чистоты), R_f 0,85 (фенол, вода). *l*-Цистинил-*l*-аспарагин (**VIII**) получен восстановлением **VI** Na в жидком NH_3 и очищен через Hg-комплекс (Harington C. R., Pitt-Rivers R. V., Biochem. J., 1944, **38**, 417), т. пл. 250° (водн. сп.). Продукт р-ции диэтилхлорфосфита с 8,6 *г* этилового эфира глицина в присутствии триэтиламина кипятился в 200 *мл* толуола с 21 *мл* КБЗ-аспарагина (**IX**), получен этиловый эфир КБЗ-*l*-аспарагинилглицина (**X**), выход 24%, т. пл. 181—193° (из воды). 10,5 *г* **IX** и 5,1 *г* эфира изоцианата глицина нагревались при 90° в сухом диоксане до прекращения выделения CO_2. Выход **X** 30%. При подкислении маточных р-ров выделена дикарбэтоксиметилмочевина, выход 15%, т. пл. 147° (из сп.). 10 *г* **X** омылены 1,1 *экв* NaOH в 500 *мл* CH_3OH (10 мин., 40°), выход КБЗ-*l*-аспарагинилглицина 54%, т. пл. 166—169° (из воды). Восстановлением 4 *г* последнего получен *l*-аспарагинилглицин, выход 75%, т. пл. 207—208° (из воды, 86,7% чистоты), R_f 0,14 (в коллидине). 11 *г* КБЗ-аспарагиновой к-ты обработаны $(CH_3CO)_2O$ (2 дня) упарены в вакууме; ангидрид КБЗ-*l*-аспарагиновой к-ты (выделен эфиром и петр. эфиром) в 50 *мл* этилацетата добавлен к 11,2 *г* хлоргидрата этилового эфира S-бензилцистеина с 11,2 *мл* триэтиламина в 50 *мл* этилацетата (12 час.), р-р промыт HCl и водой. Этиловый эфир КБЗ-аспаргил-S-бензил-*l*-цистеина (**XI**) извлечен 0,5 моля р-ром $NaHCO_3$ и разделен ни α- и β-изомеры фракционированной экстракцией водн. $NaHCO_3$ из этилацетата, выход α-изомера 15%, т. пл. 114—116°, т. пл. β-изомера 146—147°. 3 *г* **XI** в 60 *мл* $CHCl_3$ (—5°) обработаны 1,45 *г* PCl_5 и прилиты к 200 *мл* эфира, насыщ. NH_3. Выход этилового эфира КБЗ-*l*-аспарагинил-S-бензил-*l*-цистеина 47%, т. пл. 188—190° (из CH_3OH). 10 *г* хлоргидрата бензилового эфира S-бензил-*l*-цистеина (Miller H. K., Wealsch H., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1092), т. пл. 148—151° (из хлф.-циклогексана) обработаны NH_3 в $CHCl_3$. Р-р упарен в вакууме, к остатку добавлено 200 *мл* эфира 1 *экв* триэтиламина и О-фениленхлорфосфит. Через час к упаренному фильтрату добавлены 250 *мл* бензола 1 *экв*. *l*-**IX**. После кипячения 1 час получен бензиловый эфир КБЗ-*l*-аспарагинил-S-бензил-*l*-цистеина, выход 41%, т. пл. 185—187° (из сп.). Восстановлением Na в жидком NH_3 получен *l*-аспарагинил-*l*-цистеин, выход 10%, т. пл. 168,5—169° (из водн. CH_3OH на холоду). 13,4 *г* этилового эфира изоцианата S-бензилцистеина и 13 *г* *l*-**IX** кипятили в 30 *мл* диоксана до прекращения выделения CO_2. Получена, по-видимому, ди-(α-карбэтокси-β-бензилмеркаптоэтил)-мочевина, т. пл. 125—127°. 0,3 моля **II** и 0,33 моля толуолсульфокислоты нагревали в 150 *г* бензилового спирта (1 час, 130—140°), последний отогнан в вакууме и остаток обработан NH_3 в $CHCl_3$, дибензиловый эфир аспарагиновой к-ты выделен в виде хлоргидрата из р-ра эфира насыщ. HCl, выход 40%, т. пл. 108—109° (из хлф.-циклогексана). 22,5 *г* толуолсульфоната дибензилового эфира *dl*-аспарагиновой к-ты обработаны NH_3 в $CHCl_3$ и $CHCl_2$ и затем 10 *г* КБЗ-глицина, в условиях получения фталилглицил-*l*-аспарагина, и восстановлены H_2 / Pd в метаноле. Выход глицил-*dl*-аспарагиновой к-ты 34%, т. пл. 199—202°.

Н. Ш.

75072. Полиацетиленовые соединения. Сообщение X. Синтез полиинов из *Oenanthe crocata*. Больман, Фиэ (Polyacetylenverbindungen. X. Mitteilung: Synthese der Polyine aus *Oenanthe crocata*. Bohlmann Ferdinand, Viehe Heinz-Günter), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1245—1251 (нем.)

Для доказательства строения выделенных ранее из *Oenanthe crocata* (см. РЖХим, 1953, 3137) гептадекатриен-7,9,15-диин-11,13-она-4 («энантетон») (**I**), гептадекатриен-2,8,10-диин-4,6-ола-1 («этантетол») (**II**) и гептадекатриен-7,9,15-диин-11,13-диола-4,17 («*dl*-энантотоксин») (**III**) соединения **I—III** получены синтетически. 2 *г* Na в 80 *мл* эфира смешивают с 14,5 *г* этилового эфира бутирилуксусной к-ты, прибавляют 10,5 *г* 1-бромгептадиен-2,4-ина-6 (0°), через 20 час. (~20°) добавляют 3 *г* KOH в 50 *мл* воды, водн. слой промывают эфиром, подкисляют и извлекают эфиром додекадиен-7,9-ин-11-он-4 (**IV**), выход 27%, т. кип. 80—100°/0,02 *мм*. 0,5 *г* **IV** и 0,75 *г* пентен-2-ина-4 (см. РЖХим, 1955, 45770) в 30 *мл* CH_3OH добавляют к р-ру 15 *г* NH_4Cl, 5 *г* Cu_2Cl_2 и 0,3 *мл* HCl (к-ты) в 30 *мл* воды, встряхивают 3 часа с O_2, извлекают эфиром, остаток растворяют в смеси петр. эфира с C_6H_6 (4 : 1), хроматографируют на Al_2O_3, вымывают декадиен-2,8-диин-4,6 (петр. эф.), затем **I** (смесью петр. эф. и C_6H_6, 3 : 1) и тетракозатетраен-7,9,15,17-диин-11,13-дион-4,21 (**V**) (эф. после отделения смолистой зоны), выход **I** 100 *мг*, т. пл. 45,7° (из петр. эф. при —50°), **V**, т. пл. 76° (из петр. эф.). 5 *г* пентен-2-ин-4-ола-1 (**VI**), 2 *г* **IV**, 200 *мл* CH_3OH, 20 *г* Cu_2Cl_2, 60 *г* NH_4Cl, 1 *мл* HCl (к-ты) и 100 *мл* воды насыщают O_2, извлекают эфиром, вытяжку упаривают, остаток кипятят с $CHCl_3$, нерастворившийся остаток — декадиен-2,8-диин-4,6-диол-1,10 (**VII**). Остаток после упаривания $CHCl_3$-экстракта экстрагируют C_6H_6 и хроматографируют на кислой Al_2O_3. Смесью петр. эфира и C_6H_6 вымывают сначала **V**, затем гептадекатриен-7,9,15-диин-11,13-ол-17-он-4 (**VIII**), получено 770 *мг* **VIII**, т. пл. 56-57° (из петр. эф., после повторного хроматографирования). К 760 *мг* **VIII** в 20 *мл* эфира прибавляют при —30° 250 *мг* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира, т-ру поднимают за 1 час до —20°, прибавляют 5 *мл* $HCOOOCH_3$, разлагают р-ром NH_4Cl, остаток эфирной вытяжки экстрагируют C_6H_6 и хроматографируют на 90 *г* кислой Al_2O_3 (вымывают C_6H_6 + 1% CH_3OH), выход **III** 20 *мг*, т. пл. 68° (из бзл. и петр. эф.; хлф. и петр. эф. при —15°). Из $C_6H_{13}MgBr$ (55 *г* *н*-$C_6H_{13}Br$) и 19 *г* акролеина получен нонен-1-ол-3 (**IX**), выход 61%, т. кип. 90—95°/12 *мм*. К 19 *г* **IX** в 100 *мл* эфира добавляют 0,2 *мл* пиридина и 10 *мл* PBr_3 в 20 *мл* эфира при 0°, через 12 час. выделяют смесь (**X**), 1-бромнонена-2 и 3-бромнонена-1, выход 79%, т. кип. 95—105°/16 *мм*. К 6 *г* $(C_6H_5)_3P$ в 20 *мл* C_6H_6 добавляют 4,2 *г* **X**, через 3 дня осаждается 3,86 *г* бромистого трифенилнонен-2-ил-фосфония (**XI**), т. пл. 170°. 3,86 *г* **XI** обрабатывают в эфирном р-ре C_4H_9Li, через 2 часа прибавляют 1 *мл* $CH \equiv C - CHO$, из р-ра выделяют додекадиен-3,5-ин-1 (**XII**), выход 43%, т. кип. 50°/0,05 *мм* (т-ра бани). 475 *мг* **XII**, 3 *г* **VI**, 120 *мл* CH_3OH, 10 *г* Cu_2Cl_2, 30 *г* NH_4Cl, 0,7 *мл* HCl (к-ты) и 75 *мл* воды встряхивают с O_2 2,5 часа, смесь извлекают эфиром; **II**, тетракозатетраен-7,9,15,17-диин-11,13 (**XIII**) и **VII** разделяют аналогично

смеси **V**, **VII** и **VIII**. **XIII** вымывают петр. эфиром, **II**—C_6H_6. Выход **II** 100 *мг*, т. пл. 70,7—71° (из петр. эф.). Приведены УФ-спектры **I** и **V**; ИК-спектры **I**, **II**, **III**, **V** и данные по УФ-спектрам **II**, **III**, **IV**, **VIII**, **XII**. Все р-ции проводились в атмосфере N_2. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 74834. И. М.

75073. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XI. Синтез полина, выделенного из *Coreopsis*. Больман, Манхардт (Polyacetylenverbindungen. XI. Mitteilung: Synthese eines aus *Coreopsis*-Arten isolierten Polyins. Bohlmann Ferdinand, Mannhardt Heinz-Jürgen), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1330—1334 (нем.)

Синтезирован тридекатетраен-1,3,5,11-диин-7,9 (**I**), выделенный ранее из *Coreopsis* (см. РЖХим, 1956, 22575). 1 *г* декадиен-2,8-диин-4,6-ола-1 (2,8-*транс*, *транс*-матрикарианол) (**II**) встряхивают 5 час. с 20 *г* MnO_2 в 120 *мл* ацетона. После высушивания в высоком вакууме экстрагируют смесью C_6H_6 и петр. эфира и хроматографируют на Al_2O_3 (вымывают петр. эф.), выход декадиен-2,8-диин-4,6-аля-1 (2,8-*транс*, *транс*-матрикарианаль) (**III**) 41,5%, т. пл. 68,5° (из петр. эф.). К 780 *мг* бромистого аллилтрифенилфосфония (см. РЖХим, 1955, 34535) в 10 *мл* абс. эфира добавляют 0,86 *мл* 1,2 н. р-ра C_4H_9Li, через 2 часа прибавляют 150 *мл* **III** в 10 *мл* эфира, перемешивают 2 часа, фильтруют, р-р нейтрализуют, упаривают в вакууме, остаток извлекают петр. эфиром, фильтруют через Al_2O_3 и упаривают, получают **I**, т. пл. 70,5° (из петр. эф. при —50°). Побочно образуется жидкий 3-*цис*-изомер **I** (**Ia**). Общий выход **I** и **Ia** 50%. Аддукт **I** с малеиновым ангидридом, т. пл. 150° (из бзл.+ петр. эф.). К 1,48 *г* **II** в 20 *мл* эфира добавляют 0,2 *мл* пиридина и 0,95 *г* PBr_3 в 2 *мл* эфира, кипятят 30 мин., разлагают льдом и экстрагируют эфиром 1-бромдекадиен-2,8-диин-4,6 (**IV**), который очищают хроматографией в петр. эфире, выход **IV** 87%, т. пл. 44,5° (из петр. эф. при —50°). 1,84 *г* **IV** образует с 3 *г* $(C_6H_5)_3P$ фосфониевую соль (выход 77%), которая при р-ции с C_4H_9Li и акролеином дает **I** с выходом 1%. Приведены УФ-спектры **I**, **III** и ИК-спектры **I**, **Ia** и **III**. И. М.

75074. О химическом составе *Filix mas*. II. О горьких веществах хмеля. VII. Метилирование флорацетофенона в ядро. Ридль, Риссе (Kernmethylierung von Phloracetophenon über Bestandteile von *Filix mas* II und über Hopfenbitterstoffe VII. Riedl Wolfgang, Risse Klaus Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1954, **585**, № 3, 209—219 (нем.)

Изучались продукты три- и тетраметилирования флорацетофенона (**I**). В опытах триметилирования в разных органич. р-рителях при т-ре 20, 32 и 56° из реакционных смесей выделены следующие соединения: 3-метилфлорацетофенон-4,6-диметиловый эфир (**II**), т. пл. 141° (из сп. или CH_3OH) (хороший выход (19%) получен только при метилировании в кипящей смеси $(CH_3)_2CO$-CH_3OH), 3-метилфлорацетофенон (**III**), диметилфлорацетофенон неизвестного строения (**IV**), 3,5-диметилфлорацетофенон (**V**) (в небольшом кол-ве только при метилировании в смеси эф.-сп. при 32°; т. пл. 222° (из разб. CH_3OH)), и три новых соединения: 5-ацетил-3-метилфилициновая к-та (**VI**), 1-ацетил-3,3,5,5-тетраметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6 (тетраметилфлорацетофенон) (**VII**) и 3-ацетилфилициновая к-та (**VIII**). При расщеплении щелочью с Zn-пылью при кипячении с 2 н. HCl **VII** дает 3-метилфилициновую к-ту (**IX**), т. пл. 179—180° (из CH_3OH); как простейший аналог лупулона (**X**) и ацетолупофенона (**XI**) **VI** дает УФ-спектр, совпадающий с спектрами **X** и **XI**. **VII** устойчив по отношению к щелочи с Zn-пылью или без нее, но дает при кипячении с 2 н. HCl «тетраметилфлороглюцин», т. пл. 187—190° (из C_6H_6); как простейший аналог 2-ацетилдигидрорезорцина и лептоспермона **VII** дает УФ-спектр, совпадающий с их спектрами. **VIII** дает при кипячении с 2 н. HCl филициновую к-ту, т. пл. 214—215° (из CH_3OH); УФ-спектр **VIII** совпадает со спектрами 3-бутирилфилициновой к-ты и аналогов **X**. Результаты этих опытов и сравнительное изучение непосредственного тетраметилирования **I** «стандартным» методом авторов (в CH_3OH, ~20°) и в воде при 70° (Hassal, Briggs, Taylor, J. Chem. Soc. (London), 1948, 1208) показали, что лучшим является стандартный метод. В этих условиях выход соединений **I**, метилированных в ядре, достигает 70—95% всех выделенных соединений; образование метиловых эфиров весьма ограничено, ω-метилирование практически не имеет места. На основании почти полного выпадения образования **V** (симм. диметилированного **I**) и получения **VIII** высказано предположение, что метилирование **I** в ядро протекает ступенчато, причем каждая следующая CH_3-группа предпочтительно становится в положение, которое уже замещено одной такой группой, и что это представление следует перенести и на механизм введения аллильных групп в ядро, т. е. на синтез **X**. Этим объясняется небольшой выход 4-дезоксигумулона (3,5-дипренилфлоризовалерофенона, аналога **V** (пренилгруппа $(CH_3)_2C$=CH—CH_2—)) при дипренилировании в смеси эфир-CH_3OH в проведенных ранее опытах (см. сообщение VI, РЖХим, 1954, 43049). При пренилировании **I** в ядре (CH_3OH, ~20°) **XI** получен с выходом 32% вместо 26,2% в прежних опытах. По мнению авторов, стандартный метод может быть использован и для синтеза метилен-*бис*- флорацилфенонов. 20 *г* **I** растворяют в 150 *мл* CH_3OH и прибавляют (охлаждение) к р-ру 8,21 *г* Na в 50 *мл* CH_3OH. Продолжая охлаждать, прибавляют 101,5 *г* CH_3J и оставляют на 5 дней (~20°). Выпарив в вакууме (40°), растворяют остаток в 250 *мл* воды с прибавлением эфира. Подкислив разб. H_2SO_4 (конго), извлекают водн. р-р эфиром еще 2 раза и последовательно извлекают соединенные эфирные экстракты **а**) насыщ. р-ром $KHCO_3$ (8×30 *мл*), **б**) 10%-ным р-ром Na_2CO_3 (9×50 *мл*) и **в**) 2 н. NaOH (9×50 *мл*) и промывают каждую фракцию небольшим кол-вом эфира. Осадок, выпадающий при подкислении фракции **а** HCl (1 : 1), извлекают C_6H_6 (4×50 *мл*) на холоду. Выход **VII** 1,1%, т. пл. 37° (из разб. сп.) и 54° (из разб. CH_3OH). Из остатка, нерастворимого в C_6H_6, получают **VI**, выход 40,8%, т. пл. 160—161° (из 30%-ного CH_3OH). При разбавлении маточного р-ра 100 *мл* воды выпадает **VIII**, выход 4,3%, т. пл. 174—176° (из разб. CH_3OH). Из фракции **б** к-той осаждается **III**, выход 24,6%, т. пл. 211° (из воды). При подкислении фракции **в** выпадает **IV**, кристаллизующийся при 0°, т. пл. 176—178° (из разб. CH_3OH). Окрашивание с $FeCl_3$: **II**, **IV** — красно-коричневое, **III** темно-фиолетовое, **VI**, **VIII** коричнево-красное — винно-красное, **VII** оранжево-красное, **IX** фиолетовое, быстро переходящее через коричневое в винно-желтое. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 16482. Р. Т.

75075. О химическом составе *Filix mas*. III. Синтез *н*-бутирилфилициновой кислоты. Ридль, Риссе (Synthese des Filicinsäurebutanons. III. Mitteil über Bestandteile von *Filix mas*. Riedl Wolfgang, Risse Klaus Heinz), Chem. Ber., 1954, **87**, № 6, 865—868 (нем.)

Изучена р-ция ацилирования филициновой к-ты (1,1-диметилциклогексадиен-3,5-диол-4,6-она-2) (**I**) и 3-метилфилициновой к-ты (**II**). 2 *г* **II**, 3,16 *г* $AlCl_3$ в 8 *мл* CS_2 кипятили с 6 *мл* $C_6H_5NO_2$ и, добавив 1,4 *г* CH_3COCl, кипятили еще 1 час. После разложения льдом (60 *г*) и подкисления конц. HCl (8 *мл*) экстрагировали эфиром (20 *мл*) и осадили из водн. слоя конц. HCl (30 *мл*) 5-ацетил-3-метилфилициновую к-ту, выход 64%, т. пл. 160° (CH_3OH-вода). Аналогично проведены р-ции с 1,9 *г* *н*-C_3H_7COCl, выделена 5 *н*-бутирил-3-метилфилициновая к-та, закристаллизовавшееся при замораживании масло, выход 28%, т. пл. 87° (водн. ацетон 5 : 1). 0,5 *г* **I**, 0,86 *г* $AlCl_3$, 0,42 *г* *н*-C_3H_7COCl в 2 *мл* CS_2 и 2 *мл* $C_6H_5NO_2$ обработаны аналогично. Из р-ра после отделения масла через 4 дня выделена 5-*н*-бутирилфилициновая к-та, идентифицированная с продуктом гид-

рогенолиза природной филиксовой к-ты, выход 14%, т. пл. 97°. З. П.

75076. Стереохимия сантонина, β-сантонина и артемизина. Кори (The stereochemistry of santonin, β-santonin and artemisin. Corey E. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1044—1045 (англ.)

Приведены дополнительные доводы, подтверждающие структуру сантонина (**I**). Из факта превращения (—)-α-десмотропосантонина (**II**) в (+)-β-десмотропосантонин (**III**) под влиянием 50%-ной H_2SO_4 (с обращением при $C_{(5)}$ и $C_{(6)}$) следует, что 11-CH_3-группа α-ориентирована в **II** и β-ориентирована в **III**. Абс. конфигурация (—)-**I** определена методом сравнения разностей молекулярных вращений (ΔM_D). ΔM_D (—)-**I** и его 1,2-дигидропроизводного (+613°) сравнимо с ΔM_D $\Delta^{1,4}$-холестадиенона-3 (**IV**) и Δ^4-холестенона-3 (+235°). ΔM_D **I** и его тетрагидропроизводных (∼ + 450°) соответствуют по знаку ΔM_D **IV** и холестанона (+245°), что указывает на конфигуративную связь (—)-**I** со стероидами. Таким образом, (—)-**I** соответствует ф-ла (**Ia**), но не ее зеркальное изображение. На основании ф-лы **Ia** для β-сантонина и артемизина следует принять ф-лы (**V**) и (**VI**). Л. Б.

75077. Неисследованные вещества экстрактов древесины. IV. Новые флавоновые производные из сердцевины дикой вишни (*Prunus avium*). **Менцер, Пашеко, Виль** (Indéterminé chimieque des extraits de bois. IV. Nouveaux dérivés flavoniques du coeur de merisier (*Prunus avium*). Mentzer C., Pachéco H., Ville A.), Bull. Soc. chim. biol., 1954, **36**, № 8, 1137—1150 (франц.)

Эфирный экстракт (ЭЭ) сердцевины Pr. avium выделяет кристаллы хризина (выход 1% от веса древесины) и содержит также дигидрохризин. Насыщ. р-р $NaHCO_3$ извлекает из ЭЭ: флаванон (**I**), т. пл. 153° (из сп.), R_f 0,85—0,9 (р-ритель CH_3COOH-вода, 60 : 40), и в-во $C_{10}H_{14}O_7 \cdot H_2O$ (**II**), т. пл. 236° (из сп.). В 10%-ный р-р Na_2CO_3 из ЭЭ переходят: флаванол, т. пл. 204°, R_f 0,62 (р-ритель CH_3COOH-вода, 60 : 40), затем изомер сакуранетина $C_{16}H_{14}O_5$ (**III**), т. пл. 150° (из сп.), и в-во $C_{16}H_{14}O_7$ (**IV**), т. пл. 225° (из воды), R_f 0,65 (р-ритель 15%-ная CH_3COOH), по-видимому, производное таксифолина. 5%-ным р-ром NaOH из ЭЭ извлечены: сакуранетин (**V**) и халкон $C_{16}H_{14}O_5 \cdot H_2O$ (**VI**), т. пл. 183—184° (из сп.), по-видимому, 4,2′,6′-триокси-(в оригинале 3,4,2′,6′-тетраокси)-4′-метоксихалкон, при нагревании (220°, 5 мин.) циклизуется в **V**. Вероятно, **VI** образуется из **V** в процессе извлечения. В остатке ЭЭ найдены тектохризин (**VII**), выход 0,33%, и 2,3-дигидротектохризин (**VIII**), выход 0,1%. В ЭЭ, особенно весной, хроматографически обнаруживается также еще и кверцетин; вообще же хроматографически можно найти лишь часть в-в, выделенных из ЭЭ. Принимается, что сложность набора флавонов связана со степенью эволюции вида, а также с сезоном, возрастом и состоянием дерева. Приведены данные и кривые УФ-спектров **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** и **VIII**. Сообщение III см. РЖХимБх, 1955, 7620. В. Н.

75078. Красящие вещества из тлей. XII. Реакции присоединения эритроафина-sl и превращение его в эритроафин fb. Браун, Колдербанк, Джонсон, Мак-Доналд, Куэйл, Тодд (Colouring matters of the aphididae. Part XII. Addition reactions of erythroaphin-sl and its conversion into erythroaphin-fb. Brown B. R, Calderbank A., Johnson A. W, MacDonald S. F., Quayle J. R., Todd Alexander R.), J. Chem. Soc., 1955, March, 954—958 (англ.)

Эритроафин-fb (**I**) (J. Chem. Soc., 1952, 4928), выделенный из *Aphis fabae* и эритроафин-sl (**II**) (J. Chem. Soc., 1950, 485), полученный из *Tuberolachnus salignus*, являются стереизомерами, дают одинаковые УФ- и видимые спектры и показывают различие только в ИК-спектре. Оба в-ва оптически активны и отличаются по уд. вращению. Следовательно, во **II** должен присутствовать тот же 4,9-диоксиперилен-3,10-хиноновый хромофор, что и в **I**. Диокси-, диамино-, дипиперидино-, *бис*-циклогексиламинопроизводные **II** идентичны соответствующим производным **I** и при восстановлении этих в-в Zn и к-той получаются **I**. Дибромэритроафин-sl (**III**) отличается от дибромэритроафина-fb (**IV**), при восстановлении **III** получается **II**. Из **III** и **IV** в результате р-ций с пиперидином, NH_3 и аминами образуются одни и те же производные. При восстановлении дибромдипиперидинэгитроафина (**V**) Zn и к-той получается **I**, поэтому **V** относят к fb-ряду. Присоединение аминов к **I** и **II** идет по двойным ароматич. связям. Атомы Br в дибромдиаминоэритроафине-fb тоже находятся в ароматич. части молекулы, так как эти в-ва не реагируют с горячим водн. NH_3 и аминами. Монооксиэритроафин-sl (**VI**), полученный из **II** ацетилированием, гидролизом и окислением, отличается от монооксиэритроафина-fb (**VII**). С пиперидином **VI** и **VII** дают один и тот же оксипиперидиноэритроафин-fb (**VIII**). При восстановлении **II** $Na_2S_2O_6$ или Zn в NaOH и окислении в щел. р-ре или в к-те изомеризации не происходит и возвращается **II**. Подкисление водн. р-ра Na-соли **II** при 0° так же не вызывает изомеризации. Р-р 500 *мг* **II**, 2 *г* гидрохинона и 10 *мл* нитробензола в 200 *мл* диоксана обрабатывают 25 *мл* NH_4OH (*d* 0,880) при 70°, реакционная смесь обрабатывается 10%-ной HCl и $CHCl_3$, через 50 мин. выливают в петр. эфир, получают диаминоэритроафин-fb (**IX**) (см. J. Chem. Soc., 1952, 4928), выход 159 *мг* (из хлф. и CH_3OH). 48,4 *мг* **IX** обрабатывают HNO_2 (см. ссылку выше), получают диоксиэритроафин-fb (**X**), выход 29 *мг* (из ацетона). Нагревают 1 *г* **II** и 2 *г* $KMnO_4$ в 150 *мл* пиридина (водн.) 2 часа при ∼100°, осадок обрабатывают горячим пиридином, выливают на лед с HCl (к-той), экстрагируют $CHCl_3$, получают **X**. Восстанавливают 159 *г* **IX** Zn в CH_3COOH. Получают **I**, выход 19 *мг*. Р-р 110 *мг* **II** в 15 *мл* пиперидина оставляют на 3 часа при ∼20°. Получают дипиперидиноэритроафин-fb (**XI**), выход 75 *мг* (из пиридина-CH_3OH). Р-р 100 *мг* **II** в 15 *мл* циклогексиламина оставляют на 3,5 часа, получают *бис*-циклогексиламиноэритроафин-fb (**XII**), выход 70 *мг* (из CH_3OH-пиридина). При восстановлении 90 *мг* **XII** действием Zn в CH_3COOH получают **I**, выход 22 *мг*. Суспензию 281 *г* **II** в 20 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *мл* Br встряхивают 1 час и выливают в 200 *мл* воды. Получают **III**, выход 353 *мг* (из хлф.-сп.). К суспензии 180 *мг* **III** в 200 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 40 *мг* Zn-пыли и нагревают при ∼100° 15 мин., получают **II**, выход 40 *мг* (из хлф.-сп.). Р-р 87 *мг* **III** в 20 *мл* пиридина и 2 *мл* пиперидина оставляют на ночь, получают **V**, выход 54 *мг* (из хлф.-сп.). В тех же условиях из 115 *мг* **I** получают 91 *мг* **V**. Восстанавливают 167 *мг* **V**, также как **III**, получают **I**, выход 28 *мг* (из хлф.-сп.). Пропускают NH_3-газ в р-р 105 *мг* **IV** и 300 *мг* гидрохинона в 60 *мл* диоксана и 5 *мл* воды при 70° (1,5 часа). Получают диаминодибромоэритроафин-fb (**XIII**) (из пиридина, хлф. и 10%-ной HCl). Перемешивают 500 *мг* **II**, 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 капель 60%-ной $HClO_4$ (6,5 часа, 0°) и гидролизуют полученный пентаацетат дигидрооксиэритроафина-sl (см. ссылку выше), получают **VI**, выход 220 *мг* (из хлф.-сп.). Р-р 100 *мг* **VI** в 5 *мл* пиридина и 5 *мл* пиперидина оставляют при ∼20° на 24 часа. Получают **VIII** (из хлф.-CH_3OH). Аналогично из 97 *мг* **VII** получают 40 *мг* **VIII**. Восстанавливают 74 *мг* **VIII** в тех же условиях, что и **V**, получают **I**, выход 15 *мг*. Приведены спектры **III**—**XIII**. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 22585. Н. Ш.

75079. Горькие вещества растений из семейства тыквенных. I. Химическая характеристика кукурбитацина А. Энслин (Bitter principles of the cucurbitaceae. I. Observations on the chemistry of cucurbitacin A. Enslin P. R.), J. Sci. Food and Agric., 1954, **5**, № 9, 410—416 (англ.)

Из мякоти плодов некоторых тыквенных выделены горькие в-ва в виде аморфной пены, из которой удалось получить четыре в кристаллич. виде. Кукурбитацин А (I) изолирован из *Cucumis myriocarpus* и *C. leptodermis* в кол-ве 0,06% к весу плодов. **I**, $C_{28}H_{40}O_8$, кристаллы с нейтр. р-цией, т. пл. 207—208°, $[\alpha]^{27}D+97{,}3°$ (*c* 1,044; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 228,5° (разл.). **I** содержит одну ацетильную группу. При гидрировании над Pd / $CaCO_3$ в спирте получено кристаллич. дигидропроизводное, т. пл. 139—141°; диоксим, т. пл. 228,5° (разл.); при омылении **I** дает аморфные продукты; токсичен (миним. летальная доза при внутривенном впрыскивании кроликам равна 0,7 *мг / кг*). Выделенные ранее из этих же плодов Римингтоном кукумин и лептодермин оказались смесью, а не чистыми в-вами. Кукурбитацин В изолирован из *C. africanus* и *Lagenaria leucantha*; ф-ла $C_{28}H_{42}O_7$, т. пл. 180—182°, $[\alpha]^{25}D+87{,}5°$ (*c* 1,554; сп.), токсичен (миним. летальная доза для кроликов 0,5 *мг / кг*). Кукурбитацин С из *Cucumis sativus*, $C_{28}H_{42}O_7$, т. пл. 207—207,5°, $[\alpha]^{27}D+95{,}2°$ (*c* 1,033; сп.). Кукурбитацин D — из разновидности садовой тыквы *Cucurbita pepo*, т. пл. 151—152°. А. Е.

75080. Исследование антоксантинов. Часть V. Окрашенное вещество корня лакрицы. Пури, Сешадри (Survey of anthoxanthins. Part V. Colouring matter of liquorice roots. Puri B. *Miss* Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 7, 475—480 (англ.)

Корни лакрицы содержат желтый 4′-глюкозид — изоликвирицин (**I**), аглюконом которого является изоликвирицигенин — 2,4,4′-триоксихалкон (**II**). При хранении и сушке **I** частично превращается в изомерный ему бесцветный ликвирицин (**III**) (см. Shinoda, Ueeda, Chem. Ber., 1934, **67**, 434),— 4′-глюкозид аглюкона ликвирицигенина— 7,4′-диоксифлаванона (**IV**). При гидролизе 7%-ной H_2SO_4 (кипячение 2 часа) из **I** или **III** получена смесь **II** и **IV**. Содержание антоксантиновых глюкозидов в корнях 2,2%. Корни извлекают холодным спиртом; **I**, т. пл. 185—186° (разл., из водн. сп.); **II**, т. пл. 202—204° (из водн. сп.). При круговой хроматографии на бумаге (р-ритель: вода + фенол) R_f **I** 0,71; **II** 0,50; **III** 0,86; **IV** 0,78; кольца **III** и **IV** желтеют при действии водн. NH_3. Метилированием **I** или **III** (в ацетоне, с $(CH_3)_2SO_4+K_2CO_3$, кипячение 48 час.) и последующим гидролизом получен один и тот же 2,4-диметокси-4′-оксихалкон (**V**), т. пл. 143—144° (из сп.). При медленном испарении (1 неделя, $\sim$20°, над сухим KOH) р-ра **III** в 5%-ном водн. NaOH, подкисленного лимонной к-той, образуется **I**. Конденсацией 3 *г* 2,4-диметоксиацетофенона (**VI**) и 1 *г* *n*-оксибензальдегида (**VII**) в водн. спирте с K_2CO_3 (3 дня, $\sim$20°) получен **V** (в оригинале опечатка — переставлены цифры 4 и 4′). 2,4′-диметокси-4-оксихалкон синтезирован аналогично из бензоата изопеонола и анисового альдегида (**VIII**), т. пл. 183—185° (из сп.). Так же, из **VII** и резацетофенона получен **II**, а из **VIII** и **VI** (или метилированием **II**) — 2,4,4′-триметоксихалкон, т. пл. 91—93° (из сп.). Часть **IV** см. РЖХимБх, 1956, 16494. В. Н.

75081. Исследование антоксантинов. Часть VI. Красящее вещество *Tamarix troupii*. Строение агликона и его синтез. Гупта, Сешадри (Survey of anthoxanthins. Part VI. Colouring matter of *Tamarix troupii*. Constitution of the aglycone and its synthesis. Gupta S. R., Seshadri T. R.), J. Chem. Soc., 1954, Sept., 3063—3065 (англ.)

Из зеленых листьев *Tamarix troupii* (**I**) выделен флаволовый гликозид тамариксин (**II**); агликоном его является 3,5,7,3′-тетраокси-4′-метоксифлавон (**III**), строение которого подтверждено синтезом. 1200 *г* **I** извлекают дважды (по 8 час.) кипящим спиртом, экстракт упаривают в вакууме, отделяют выпавшие хлорофилл и воски, извлекают концентрат петр. эфиром, затем эфиром; из водн. слоя выпадает **II**, выход 1,5 *г*, прямоугольные призмы, т. пл. 315—317° (разл.; из воды и водн. сп.); R_F 0,71 (бутанол-CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5, 30°). 0,5 *г* **II** кипятят с 75 *мл* 7%-ной H_2SO_4 2 часа, отделяют **III**, добавочное кол-во **III** выделяют извлечением фильтрата эфиром, выход **III** 62%, золотисто-желтые призмы, т. пл. 259—260° (из водн. сп.), R_F 0,85 (в смеси фенол-вода, 30°), в спирт. р-ре дает оливково-коричневое окрашивание с $FeCl_3$, оранжевую Pb-соль с $Pb(CH_3COO)_2$, красное окрашивание с Mg и HCl, растворяется в конц. H_2SO_4 с золотисто-желтым окрашиванием и зеленой флуоресценцией и в водн. р-рах NaOH (1%) и Na_2CO_3 (5%) с желтым окрашиванием. Ацетильное производное **III**—бесцветно, т. пл. 203—204° (из сп.). 0,2 *г* **III** в 30 *мл* безводн. ацетона кипятят 10 час. с 0,22 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ (**IV**) и 2 *г* безводн. K_2CO_3 (**V**) и выделяют 5-окси-7,3,3′,4′-тетраметоксифлавон (0,21 *г*), т. пл. 159—160° (из сп.). С избытком **IV** (1 *мл*) и 3 *г* прокаленного **V** при кипячении в течение 50 час. **III** образует пентаметиловый эфир кверцетина, т. пл. 151—152° (из сп.). 0,5 *г* **III** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* HJ нагревают при 145—150° 2 часа, разбавляют р-ром $NaHSO_3$ и отделяют кверцетин, т. пл. 314—315° (разл.; из разб. сп.), который с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине дает пентаацетат кверцетина, т. пл. 193—195° (из сп.-бзл.). 0,3 *г* **III**, 50 *мл* безводн. ацетона, 1 *мл* $(C_2H_5)_2SO_4$ (**VI**) и 3 *г* **V** кипятят 50 час. и получают тетраэтиловый эфир **III** (**VII**), выход 0,35 *г*, т. пл. 136—137° (из сп.), который (0,3 *г*) при кипячении (6 час.) с 8%-ным р-ром KOH в спирте (30 *мл*) дает оранжево-красный осадок; после отгонки спирта остаток растворяют в 20 *мл* воды, р-р подкисляют, трижды извлекают эфиром, взбалтывают экстракт с р-ром $NaHCO_3$, последний подкисляют и выделяют O-этилизованилиновую к-ту (**VIII**), т. пл. 165—166° (из водн. сп.). Оставшийся эфирный р-р выпаривают, получают ω,4,6-триэтокси-2-оксиацетофенон, т. пл. 97—98° (из эф.-петр. эф.). Строение **III** подтверждено следующим рядом синтезов: 18,2 *г* метилпротокатехуата в 150 *мл* сухого ацетона нагревают с 10 *мл* **IV** и 25 *г* **V** 3 часа, отфильтровывают K-соли, промывают горячим ацетоном, ацетон отгоняют, остаток обрабатывают водой, осадок отделяют и промывают водой. Полученный эфир кипятят со 150 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (2 часа), подкисляют HCl (к-той), получают изованилиновую к-ту (**IX**), выход 13 *г*, т. пл. 255—257° (из сп.). 16,8 *г* **IX** кипятят 10 час. с 38,5 *г* **VI** и 80 *г* **V** в 150 *мл* безводн. ацетона, выделенный эфир омыляют кипячением с 10%-ным р-ром NaOH и получают **VIII**, выход 15 *г*, т. пл. 165—166° (из водн. сп.). К охлажд. смеси 9,8 *г* **VIII** в 40 *мл* сухого эфира и 4 *мл* пиридина прибавляют р-р 2 *мл* $SOCl_2$ в 25 *мл* эфира, через 12 час. (0°) разлагают льдом и осадок обрабатывают последовательно холодной разб. HCl (к-той), р-ром $NaHCO_3$, водой, сушат в вакуум-эксикаторе; получают ангидрид **VIII** (**X**), выход 7,5 *г*, т. пл. 149—150° (из сухого бзл.). Смесь 0,4 *г* ω-этоксифлорацетофенона, 2,5 *г* **X** и 0,8 *г* K-соли **VIII** нагревают в вакууме при 170—180° 3 часа, к р-ру продукта р-ции в 20 *мл* спирта прибавляют р-р 2,8 *г* KOH в 2 *мл* воды и кипятят 20 мин. Отгоняют р-рители, разбавляют водой, извлекают эфиром и насыщают CO_2, причем выпадает 3,3′-диэтокси-5,7-диокси-4′-метоксифлавон (**XI**), выход 0,5 *г*, т. пл. 183—185° (из сп.), в спирт. р-ре дает красно-коричневое окрашивание с $FeCl_3$. 0,3 *г* **XI**, 0,4 *мл* **VI** и 2 *г* **V** в 50 *мл* безводн. ацетона кипятят 30 час., получают 0,28 *г* **VII**. 0,5 *г* 5,7,3′-триокси-3,4′-диметоксифлавона (King и др. J. Chem. Soc., 1952, 92) в 4 *мл* сухого $C_6H_5NO_2$ обрабатывают р-ром 1 *г* $AlCl_3$ в 4 *мл* $C_6H_5NO_2$ ($\sim$90°, 1,5 часа), прибавляют петр. эфир,

осадок обрабатывают разб. HCl (к-той), нагревают почти до кипения, фильтруют, промывают водой, выход **III** 0,4 *г*.
В. З.

75082. Исследование антоксантинов. Часть VI. Выделение и строение нео-сакуранина. Пури, Сешадри (Survey of anthoxanthins: Part VI. Isolation and constitution of neo-sakuranin. Puri B., Miss, Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 10, sec. B, 698—701 (англ.)

Из коры *Prunus puddum* выделен кроме ранее описанного сакуранина (**I**) изомерный ему новый глюкозид нео-сакуранин $C_{22} \cdot H_{24}O_{10}H_2O$ (**II**), т. пл. 110—112° (разл.), являющийся 2,4′-диокси-4-метокси-6-глюкозидоксихалконом. 2 *кг* высушенной коры *P. puddum* экстрагировали по ранее описанному методу (Narasimhachari, Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci., 1952, **A35** 202,). Экстракт после концентрирования (300 *мл*) оставляли на 2 дня, фильтровали и фильтрат экстрагировали горячим C_6H_6. Из водн. р-ра после насыщения с эфиром на холоду выпадает **I**; фильтрат от **I** обрабатывали средним Pb-ацетатом, фильтровали и фильтрат осаждали основным Pb-ацетатом. Осадок суспендировали в спирте и разлагали при помощи H_2S. Из фильтрата при стоянии выпадает **II**, желтые призмы, т. пл. 110—112° (разл.; из сп.). При круговом хроматографировании на бумаге (р-ритель — вода, насыщ. фенолом) **II** образует желтое кольцо. R_f 0,62; **I** образует желтое кольцо лишь после проявления 1% NH_3, R_f 0,76. При гидролизе как **I**, так и **II** (7%-ная H_2SO_4, 2 часа) получили глюкозу и сакуранетин (R_f 0,2). 1 *г* **I** растворяли в 5%-ном NaOH, через 15 мин. подкислили 5%-ной лимонной к-той и упаривали при ~20° над KOH; через несколько дней выпадает **II**. 1 *г* **II** растворяли в спирте (5 *мл*), добавляли 40 *мл* воды и 2 *г* Na-ацетата; через 3 дня (38°) выпадает **I**. При метилировании и гидролизе как **I**, так и **II** образуется 2,4,4′-триметокси-6-оксихалкон, т. пл. 112—113° (из сп.).
А. Т.

75083. Дезоксиподофиллотоксин, выделенный из подофиллина. Кофод, Йергенсен (Desoxypodophyllotoxin, isolated from podophyllin. Kofod Helmer, Jørgensen Chr.), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 2, 346—347 (англ.)

При хроматографич. исследовании (РЖХимБх, 1956, 17858) подофиллина, смолы растения *Podophyllum peltatum*, выделено кристаллич. в-во, $C_{22}H_{22}O_7$, выход 0,1%, т. пл. 170—172° (испр.), $[\alpha]^{22}D$ — 123°±10° (*c* 0,98; хлф.), идентифицированное по этим данным и спектроскопически как дезоксиподофиллотоксин, полученный ранее гидрогенолизом хлористого подофиллотоксина (РЖХим, 1954, 18156).
Р. Т.

75084. Исследования в области химии лишайников. VII. Строение порфириловой кислоты. Вахтмейстер (Studies on the chemistry of lichens. VII. Structure of porphyrilic acid. Wachtmeister Carl Axel), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 8, 1433—1441 (англ.)

Ацетоновый экстракт *Haematomma coccineum* выделяет кристаллы порфириловой к-ты $C_{16}H_{10}O_7$ (**I**), в р-ре найдены атранорин и L-усниновая к-та; выход **I** 2—6%, т. пл. 280—283° (разл.; из сп.); после промывки горячим C_6H_6 и перевода через циклогексиламиновую соль, т. пл. 274—278° (разл.; из 50%-ного сп.), разлагаемую HCl (к-той), **I** выделяется с 1—2 H_2O, удаляемый при 180° (вакуум). При действии $(CH_3)_2SO_4$+ NaOH из 5,1 *г* **I** получено 5 *г* O-диметилпорфириловой к-ты (**II**), т. разл. 320°. Из **I** и CH_2N_2 образуется метиловый эфир **II**, т. пл. 270—272° (из пиридина-сп.). При действии на **I** $(CH_3CO)_2O$ + пиридин образуется диацетокси-**I**, т. пл. 262—265° (разл.; из ацетона или сп.), дающая с CH_2N_2 метиловый эфир, т. пл. 241—243° (из ацетона). Взаимодействием **I** только с $(CH_3CO)_2O$ получен смешанный ангидрид диацетокси-**I** и CH_3COOH, т. пл. 197—199° (из ацетона). При т-ре плавления **I** теряет CO_2 и превращается в порфирилин $C_{15}H_{10}O_5$ (**III**), выход 70—80%, т. пл. 295—300° (возгон.; из лед. CH_3COOH); диметиловый эфир **III**, т. пл. 267—269° (из лед. CH_3COOH); диацетат **III**, т. пл. 235—237° (из ацетона). **II** окисляется $KMnO_4$ до к-ты $C_{12}H_2O \times (OCH_3)_2(COOH)_4$ (**IV**), выход 60%, не имеет резкой т-ры плавления, при нагревании (150°) образует диангидрид (**V**), т. пл. 330—335° (после возгонки). Тетраметиловый эфир **IV**, т. пл. 221,5—223° (из ацетона). При кипячении 920 *мг* **V** с HBr (к-той) (*d* 1,5; 3 дня) получено 750 *мг* к-ты $C_{12}H_4O(OH)_2(COOH)_2$ (**VI**), разлагается выше 250°, кристаллизуется с 2 молекулами диоксана; тетраметилпроизводное **VI**, т. пл. 149,5—150,5° (из сп.-CH_3COOH). При декарбоксилировании **VI** (кипячение с хинолином и Cu-хромитом) образуется 1,7-диоксидибензофуран (**VII**), не известный ранее, выход 70%. Синтез **VII**: нагреванием смеси диметиловых эфиров 2-иодрезорцина (3 *г*) и 4-иодрезорцина (27 *г*) с 90 *г* Cu-бронзы (250—280°, 30 мин.) получен 2,6,2′,4′-тетраметоксибифенил (**VIII**), т. пл. 106—107° (из CH_3OH); отделение **VIII** от изомеров — кристаллизацией или хроматографированием на Al_2O_3 из C_6H_6-петр. эфира (7 : 93), вымывание той же смесью с постепенным изменением состава до 30 : 70 соответственно. Кипячением 0,47 *г* **VIII** с HBr (к-той) (10 час., атмосфера CO_2) получено 0,27 *г* **VII**, т. пл. 163,5—164,5° (из бзл.), другая форма, т. пл. 156—157°. Диацетат **VII**, т. пл. 142—143° (из CH_3OH); диметиловый эфир **VII**, т. пл. 67—68° (из 50%-ной CH_3COOH). Предложены структуры: **I** — γ-лактон (типа фталида) либо 1,7-диокси-9-метил-3-оксиметилдибензофурандикарбоновой-2,8 к-ты, либо 1,7-диокси-3-метил-9-оксиметилдибензофурандикарбоновой-2,8 к-ты; **IV** — 1,7-диметоксидибензофурантетракарбоновая-2,3,8,9 к-та; **VI** — 1,7-диоксидибензофурандикарбоновая-3,9 к-та (нумерация атомов дибензофурана в оригинале: O-атом «5»). Хроматографирование на бумаге, пропитанной буферным р-ром (р-ритель *н*-бутанол-вода, обнаружение пятен в УФ-лучах, даны значения R_f): фосфатный буфер, pH 4,5, **VI**, 0,55; pH 8,7, **I** 0,15, **II** 0,45; **III** 0,72; pH 11,7, **I** 0,02, **II** 0,30, **III** 0,50; боратный буфер, pH 8,7, **I** 0,03, **III** 0,69. Без буфера (р-ритель бензол-вода, проявление диазотированным бензидином, R_f): **VII** 0,14; 3,7-изомер 0,07; 1,9-изомер 0,75. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 39664.
Р. Ш.

75085. Исследования в области химии лишайников. VIII. Изучение *Dermatocarpon miniatum* и некоторых видов *Roccella*. Линдберг (Studies on the chemistry of lichens. VIII. Investigation of a *Dermatocarpon* and some *Roccella* species. Lindberg Bengt), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 917—919 (англ.).

Из *D. miniatum* выделены D-маннит (0,4%), D-волемит (4%), α,α-трегалоза (1,1%) и сахароза (0,17%). Из *Rocella fucoformis*, *R. hypomecha* и *R. linearis*, кроме эритрита, арабита, маннита и холинсульфата, получены аморфные — дисахарид (**I**) и трисахарид (**II**), дающие при гидролизе галактозу и тагатозу (**I** — 1 : 1, **II** — 2 : 1).
Р. Т.

75086. Исследования в области химии лишайников. IX. Идентичность оцеллатовой и тамнолевой кислот. Вахтмейстер (Studies on the chemistry of lichens. IX. On the identity of ocellatic acid and thamnolic acid. Wachtmeister Carl Axel), Acta. chem. scand., 1955, **9**, № 8, 1395—1396 (англ.)

Оцеллатовая к-та из лишайника *Pertusaria corallina* (выход 2,8%) идентична с тамнолевой к-той $C_{19}H_{16}O_{11}$ (**I**) из *Thamnolia vermicularis* (Asahina Y., Shibata S., Chemistry of lichen substances, Токуо, 1954). **I** извлекают эфиром; кристаллизуется с 1 молекулой диоксана, после высушивания (100°, вакуум) т. разл. 221—223°; диметиловый эфир (с CH_2N_2, —15°, в ацетоне), т. пл. 157—158° (из бзл.-сп.). При хроматографировании **I** на бумаге, пропитанной 0,1 *M* Na_2HPO_4 (*н*-бутанол-вода).

R_f 0,06; на непропитанной бумаге (*н*-бутанол-спирт-вода, 4:1:5) R_f 0,15; хроматограммы рассматривают в УФ-свете или проявляют *п*-фенилендиамином либо *бис*-диазобензидином. Р. Т.

75087. Циклитолы. VII. Дебромирование дибромгидринов инозита. Синтез новых циклогексантетролов. Мак-Касленд, Хорсуилл (Cyclitols. VII. Debromination of inositol dibromohydrins. Synthesis of new cyclohexanetetrols. McCasland G. E., Horswill E. Clyde), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2373—2379 (англ.)

Ранее (Müller H., J. Chem. Soc., 1907, **91**, 1790; 1912, **101**, 2383; Menzel A. E. O., Moore M., Wintersteiner O., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1268) при бромировании миоинозита (**I**) были выделены два дибромциклогексантетрола: с т. пл. 190° (**II**) и с т. пл. 216° (**III**). Эти же в-ва получены и из сциллоинозита (**IVa**) (Müller H., см. выше) и пинита (Griffin E. G., Nelson J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 1552), а также, по-видимому, из квебрахита и DL-инозита (**IVб**). Бромирование 6-бромвибокверцита-А (**V**) также привело к образованию **II** и **III**, но в аналогичных условиях 6-бромсциллокверцит-А (**VI**) вернулся неизмененным (символы A и R означают абс. и относительная конфигурация). Возможно, **V** является промежуточным продуктом при образовании **II** и **III** из **I**. **II** и **III** подобно бромциклогексанпентолам (РЖХим, 1955, 3808), легко претерпевают каталитич. дебромирование и превращаются в соответствующие циклогексантетролы. Изучение конфигурации этих в-в весьма важно, вследствие близкого родства их с инозитом и стрептомицином. Гидрированием **II** над скелетным Ni приготовлен новый циклогексантетрол с т. пл. 208° (**VII**), тетрабензоат которого оказался идентичным тетрабензоату, полученному авторами из циклогексадиена-1,4 р-цией Прево (см. Сообщение VI РЖХим, 1956, 35823), и, следовательно, **VII** имеет *п*-структуру. Попытки установления строения **VII** окислением его HJO_4 или $(CH_3COO)_4Pb$ были безуспешными. Из двух возможных ф-л (**VII** и **VIIa**) авторы считают более вероятной ф-лу **VII**. Для **II** возможны 5 *транс-транс*-конфигураций, из которых вероятными являются только две (**IIa** и **IIб**), так как ранее (см. ссылку Menzel A. E. O. и др.) было показано, что **II** при аминировании образует *о*-диаминотетрол (**VIII**). Эта р-ция может идти лишь через промежуточное образование диэпоксидиола (**IX**). Поскольку **II** получается также и из **V**, то на основании предположения, что бромирование **V** протекает по механизму соседних ацетоксигрупп (Winstein и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2792, 2796), ему приписана ф-ла **IIa**. DL-(1,3,4)-R-3,6-дибромциклогексантетрола-1,2,4,5. Строение **III** как *м*-изомера установлено ранее. Аминирование **III** привело, подобно аминированию **II**, к образованию **VIII**, поэтому для **III** наиболее вероятна конфигурация DL-(1,3,4)-4,6-дибромциклогексантетрола-1,2,3,5. (Авторы применяют также название *мезо*-(1,3) A-4,6-дибромциклогексантетрол-1,2,3,5). При гидрировании **III** над скелетным Ni-катализатором получен новый тетрол с т. пл. 182° (**X**), который имеет *м*-строение. Наиболее вероятная для него конфигурация *мезо*-(1,3,) A-циклогексантетрола-1,2,3,5. Аминирование **III** (см. ссылку Menzel A. E. O. и др.), кроме **VIII**, дает второй диаминотетрол (**XI**) (гексабензоильное производное т. пл. 262—263°), для которого равновероятно как *м*- так и *п*-строение, поскольку обе структуры одинаково легко могут возникнуть через один и тот же промежуточный **IX**. Смесь 20 *г* **I** и 80 *г* CH_3COBr нагревают 6 час. при 120° в запаянной трубке, после чего вносят в 560 *мл* теплого абс. спирта и через 4—24 часа отфильтровывают кристаллы (10—12 *г*). К 50 *г* этих кристаллов прибавляют 1000 *мл* 1 *М* р-ра HCl в 50%-ном спирте, кипятят 6 час. упаривают в вакууме, вновь растворяют в 100 *мл* абс. спирта и упаривают до наступления кристаллизации. Кристаллы кипятят 30 мин. с 500 *мл* этилацетата, фильтруют, фильтрат разбавляют 2,5 *л* $CHCl_3$ и через несколько дней получают **IIa**, выход 8—9%, т. пл. 187—189° (из CH_3OH-бзл.). Остаток от экстракции этилацетатом кристаллизуют из разб. спирта и получают **VI**, выход 2,8 *г*, т. пл. 224,5—226,5°. К р-ру 4,6 *г* **II** в 110 *мл* воды прибавляют 10 *г* скелетного Ni-катализатора и 15 *г* ионообменной смолы амберлит IR-4B, встряхивают 5 час. при 3 *ат*. H_2 (25°). Катализатор и смолу отфильтровывают, фильтрат обрабатывают 2 *г* ионообменной смолы амберлит IR-120, а затем смолой амберлит IR-4B и упаривают в вакууме досуха. Кристаллич. остаток несколько раз растворяют в 25 *мл* абс. спирта и снова упаривают, после чего получают **VII**, выход 68%, т. пл. 203—207° (из CH_3OH-бзл.). 0,150 *г* **VII** прибавляют к р-ру 0,62 *г* C_6H_5COCl в 1,0 *мл* сухого C_5H_5N, оставляют на 24 часа при 25°, разбавляют 5 *мл* $CHCl_3$, получают тетрабензоат **VII**, выход 56%, т. пл. 182,5—183,5° (из сп.). К 4 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH при 25° прибавляют 100 *мг* тетрабензоата **VII**, оставляют на 24 часа, получают **VII**, выход 22 *мг*, т. пл. 207,5—208° (из CH_3OH-бзл.). К 20 *г* скелетного Ni-катализатора и 20 *г* ионообменной смолы амберлит IR-4B прибавляют р-р 6,1 *г* **III** в 200 *мл* воды. Смесь гидрируют при 25° и 3 *ат* H_2 и получают **X**, выход 57%, т. пл. 181,5—182,5° (из CH_3OH-бзл.). К 300 *мг* **X** прибавляют 1,60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *мг* свежеплавленного $ZnCl_2$, кипятят 2 мин., упаривают в вакууме, обрабатывают остаток 4 *мл* абс. спирта и получают тетраацетат **X**, выход 87%, т. пл. 91—92° (из разб. CH_3OH). 74 *мл* **X** бензоилируют, как описано выше, и получают тетрабензоат **X**, выход 75%, т. пл. 207—208° (из абс. сп.). Смесь 2,5 ммоля **VI** и 24,8 ммоля CH_3COBr нагревают 6 час. при 120° в запаянной трубке, выливают в 15 *мл* абс. спирта и получают ацетилированный **VI**, выход 90%, т. пл. 241,5°. Подобным образом 1,13 *г* **V** обрабатывают 2,00 *мл* CH_3COBr и получают тетраацетат **III**, выход 14%, т. пл. 223—225°. Маточный р-р упаривают, оставляют на несколько дней при 4° и получают **III**, выход 36%, т. пл. 219,5—220,5° (из воды). Смесь 5,0 *г* квербрахита и 19 *г* CH_3COBr нагревают 6 час. при 120° в запаянной трубке, выливают в 50 *мл* абс. спирта и получают пентаацетат **VI** (2,7%) и **III**, выход 1,79 *г*. В. А.

75088. Циклитолы. VIII. Бромирование *эпи*-инозита. Синтез кондурита- С. Мак-Касленд, Ривс (Cyclitols. VIII. Bromination of *epi*-inositol. Synthesis of conduritol-C McCasland G. E., Reeves John M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1812—1814 (англ.)

Описан синтез нового диастереомера природного кондурита. Из *эпи*-инозита (**I**), в условиях, аналогичных примененным для миоинозита (РЖХим, 1955, 3808), получен пентаацетат 6-бромкверцита (**II**), который при обработке Zn и CH_3COOH дал тетраацетат DL-(1)-циклогексен-5-тетрола-1,2,3,4 (**III**). Аммонолиз **III** привел к DL-(1)-циклогексен-5-тетролу-1,2,3,4 («кондуриту-С») (**IV**). Конфигурация **IV** доказана гидрированием, при котором получен известный (РЖХим, 1953, 4548) DL-(1)-циклогексантетрол-1,2,3,4 (**V**). Гидрирование **III** привело к ранее неизвестному тетраацетату **V**. Для **II** наиболее вероятна

DL-(1,2,3,5)-конфигурация, в частности потому, что ацетоксигруппа у $C_{(3)}$ в **I** является аксиальной и, имея две соседние *цис*-экваториальные группы, наиболее доступна для S_N2-замещения. Цифры в скобках указывают №№ C-атомов (включая наименьший №), при которых замещающие группы лежат по одну сторону плоскости кольца (предположительно). Смесь 1,5 *г* **I**, 1,32 *мл* CH_3COBr и 3,85 *мл* $(CH_3CO)_2O$ охлаждают (0°), затем нагревают (130°, 6 час.) в запаянной трубке. Остаток после отгонки в вакууме кипятят 0,5 часа с 3 *мл* CH_3COBr, получают II, выход 38%, т. пл. 151,5—152,5° (из сп.). **III**, выход 58%, т. пл. 90,5—92° (из CH_3OH-воды; 1 : 2). Из 0,31 *г* **III** в 22 *мл* насыщ. р-ра NH_3-газа в абс. CH_3OH (24 час. 25°) получают **IV**, выход 83%, т. пл. 151,5—152,2° (из абс. сп.), 0,150 *г* **IV** в 5 *мл* воды гидрируют над скелетным Ni (при 28°, 2 часа, 3 *ат* H_2), получают **V**, выход 39%, т. пл. 155—157° (из абс. сп.). 0,12 *г* **III** в 5 *мл* абс. спирта гидрируют над скелетным Ni (26°, 2 часа, 1 *ат* H_2), выход тетраацетата **V** 50%, т. пл. 111,0—111,5° (из водн. CH_3OH) Все т-ры плавления исправлены. В.А.

75089. **Реакции производных 3,4-ангидрогалактозы. Бьюкенен** (The reactions of derivatives of 3:4-anhydro-galactose. Buchanan J. G.), Chemistry and Industry, 1954, № 48, 1484—1485 (англ.)

При действии HCl-газа в ацетоне на метил 2,3-ангидро-4,6-бензилиден-α-D-гулозид (**I**) выделен в качестве единственного продукта р-ции метилхлордезоксигексозид (**II**), идентичный с описанным ранее одним из продуктов аналогичной обработки 3,4-ангидро-6-тритил-α-D-галактозида (**III**), которому было приписано строение метил-4-хлор-4-дезокси-α-D-глюкозида (РЖХим, 1954, 21687). **II** образует бензилиденовое производное (**IV**), которое при действии CH_3ONa переходит в **I**. Таким образом, **II** является метил-2-хлор-2-дезокси-α-D-идозидом, а **IV** его 4,6-бензилиденовым производным. Образование **II** в опыте Лабатона и Ньюта может быть объяснено тем, что в их распоряжении была смесь **III** с метил-2,3-ангидро-6-тритил-α-D-гулозидом. И. Л.

75090 Д. **Взаимодействие алкалоидов с красителями. Эозинаты и эритрозинаты алкалоидов. Барабаш Т. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевск. ун-т, Киев, 1956

См. также: Углеводы и родств. соед. 74413. Стероиды 21711Бх, 22620Бх. Алкалоиды 22637Бх, 22667Бх. Аминокислоты и белки 22602Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

75091. **Совещание по макромолекулярной химии. Эйхенбергер** (Symposium für makromolekulare Chemie. Eichenberger W.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, 21, № 9, 308—311 (нем.)

Сообщение о совещании по макромолекулярной химии, состоявшемся в заключительные два дня на 14-м Международном конгрессе по чистой и прикладной химии в Цюрихе. Р. М.

75092. **Химия высокомолекулярных соединений. Имото, Оцу** (高分子化學・井本稔，大津隆行），化學，Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 1, 29—31 (япон.)

Обзор за 1953 г. Библ. 23 назв. М. П.

75093. **Химия высокомолекулярных соединений I. Имото, Танигаки. II. Реакции высокомолекулярных веществ. Оива, Имото** (高分子化學. I. 井本稔，谷垣禎一 .II . 高分子物質の反應・大岩正芳，井本稔），化學，Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 4, 14—16; № 5, 17—20 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 95 назв. М. П.

75094. **Химия высокомолекулярных соединений. Цудзи, Мори** (高分子化學・辻和一郎，森昇），化學，Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 3, 18—22 (япон.)

Обзор за 1953 г. Библ. 96 назв. М. П.

75095. **Об общем числе конфигураций в решетчатой модели полимерной цепи. Тюдзё** (格子鎖の總配置數について・中條利一郎， 物性論研究， Буссэйрон кэнкю, 1955, № 87, 29—35 (япон.; рез. англ.)

С использованием решетчатой модели полимерной цепи получено выражение для общего числа конфигураций полимерной цепи с учетом стерич. препятствий. Р. М.

75096. **Статистическая термодинамика цепных молекул, обладающих ограниченной гибкостью. Флори** (Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules. Flory P. J.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1196, 60—73 (англ.)

При исследовании свойств макромолекул в р-рах, а также при изучении кристаллизации полимеров обычно принимают во внимание лишь межмолекулярное взаимодействие, не учитывая при этом важного значения внутримолекулярных сил, способствующих ориентации звеньев молекулярных цепей и снижающих тем самым гибкость последних. Используя метод квазирешетки и введя параметр f, характеризующий гибкость цепей, автор вывел ур-ние для свободной энергии растворения полимеров, в котором члены, содержащие f, оказались не зависящими от конц-ии; это свидетельствует о том, что конфигурация молекул существенно не меняется при изотермич. разбавлении. Получены соотношения, связывающие размеры макромолекулярных клубков с f, а также высказывается точка зрения, согласно которой внутримолекулярное взаимодействие, снижающее гибкость цепей, играет существенную роль при кристаллизации производных целлюлозы, α-формы протеинов, полипептидов и др. И. П.

75097. **Теория эффекта Максвелла растворов цепных макромолекул. Серф** (Une tréorie de l'effet Maxwell des solutions de macromolécules en chaînes. Cerf Roger), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 21, 1458—1460 (франц.)

Развитая автором (РЖХим, 1956, 16289, 61706) общая теория гидродинамич. свойств макромолекул в р-ре применена для изучения динамич. двойного лучепреломления р-ров макромолекул. Получена ф-ла, связывающая начальный наклон tg α кривой зависимости угла гашения (экстраполированного к нулевой конц-ии) от градиента скорости с мол. весом M, вязкостью р-рителя η_0, характеристич. вязкостью $[\eta]$ и внутренней вязкостью макромолекулы f_i. Эта ф-ла позволяет получить значение f_i по ординате, отсекаемой кривой зависимости TR tg α от $M\eta_0[\eta]$. Рассмотрены два предельных случая, когда вязкость р-рителя значительно больше и значительно меньше, чем внутренняя вязкость макромолекулы. В первом случае в динамич. двойном лучепреломлении преобладает деформационный, а во втором — ориентационный эффект. С. К.

75098. **Третий вириальный коэффициент для растворов полимеров. Каваи** (The third virial coefficient in polymer solutions. Kawai Toru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 9, 679—685 (англ.)

В рамках теории р-ров полимеров Флори на основании статистич. соображений получено выражение для третьего вириального коэфф. в ур-нии осмотич. давления. Вытекающие из этого выражения закономерности обсуждаются в связи с теоретич. и эксперим. данными других авторов. И. П.

75099. Определение степени свернутости в клубок нитроцеллюлозы в растворе методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Краткий, Зембах (Der Verknäuelungsgrad von gelöstem Cellulosenitrat nach der Röntgenkleinwinkelmethode. Kratky O., Sembach H.), Makromolek. Chem., 1956, **18-19,** 463—487 (нем.; рез. англ.)

Кратко рассмотрены существующие косвенные методы определения формы цепных молекул и современное состояние теории рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для клубкообразных цепных молекул. Приведены эксперим. и теоретич. (вычисленные на основании модели Краткий и Порода) кривые рассеяния (I, x^2) для различной конц-ии ацетоновых р-ров фракционированной и нефракционированной нитроцеллюлозы со степенью полимеризации (СП) 220—2300. Для 4%-ных р-ров при СП 1100 и 2%-ных р-ров при СП 2300 наблюдается хорошее соответствие с теоретич. формой кривой. Однако повышение конц-ии р-ров соответственно до 8 и 3% уже приводит к отклонению от теоретич. кривой. При низких степенях полимеризации (220—720) горизонтальная ветвь кривой сильно укорочена, I/x ветвь достигает значительно меньших углов. Персистентная длина a для малых конц-ий и СП 1100, 1200 и 1730 равна 75±4А. Предполагается, что значительные отклонения a (45—47А) в случае 1-ой фракции со СП 2300 обязаны присутствию примесей. Степень ассоциации, вычисленная на основании измерения абс. интенсивности, составляет 0,88, что подтверждает взгляд Штаудингера на молекулярно-дисперсную природу р-ров нитроцеллюлозы. О. И.

75100. К вопросу рассеяния под малыми углами для целлюлозы. Краткий, Пород (Zur Kleinwinkelstreuung der Cellulose. Kratky O., Porod G.), Z. Elektrochem., 1956, **60,** № 2, 188—189 (нем.)

Возражение авторов на крит. замечания Хоземана (РЖХим, 1956, 47170), касающиеся основных положений теории Порода. О. И.

75101. К теории рассеяния под малыми углами. Хоземан (Zur Theorie der Kleinwinkelstreuung. Hosemann R.), Z. Elektrochem. 1956, **60,** № 2, 189—190 (нем.)

Дополнительные замечания автора на возражения Краткий и Порода (см. пред. реф.). О. И.

75102. Поперечные водородные связи и разветвления в дезоксирибонуклеате натрия. Пикок (Cross-linking hydrogen bonds and branching in sodium deoxyribonucleate. Peacocke Arthur Robert), Ricerca scient., 1955, **25,** Suppl., 812—823 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Обсуждение литературных и собственных данных по исследованию кривых титрования дезоксирибонуклеата Na, а также его УФ-спектров поглощения и данных дифракции рентгеновских лучей привели авторов к заключению о наличии в нем поперечных водородных связей. Подвергнут также обсуждению вопрос о разветвленности молекулы, дезоксирибонуклеата Na. Библ. 53 назв. Р. М.

75103. Ядерно-магнитное резонансное поглощение в полиизобутилене. Поулс (Nuclear magnetic resonance absorption in polyisobutylene. Powles J. G.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69,** № 3, 281—292 (англ.)

Измерен протонный магнитный резонанс в полиизобутилене (ПИБ) при т-рах (T) от —196 до +90°. При низких T наблюдается аномально широкая полоса поглощения (второй момент ΔH_2^2 резонансной кривой равен 41 $э^2$), интерпретируемая как результат тесного сближения метильных групп и в несколько меньшей степени метильных и метиленовых групп противолежащих С-атомов до расстояний, близких к таковым в кристаллич. полимере. Обычное уменьшение ширины линий, связываемое с переориентацией групп CH_3 относительно их оси C_3, в данном случае отсутствует, что свидетельствует о практически полном замораживании этих групп. При повышении т-ры ΔH_2^2 монотонно убывает (если не считать резкого скачка на 8 $э^2$ при —135°) до 13 $э^2$ вблизи —30°, после чего кривая $\Delta H_2^2 = f(T)$ начинает спадать более круто. Это понижение ΔH_2^2 около —10° связывается с начинающимся движением («оттаиванием») цепочек ПИБ. Такая точка зрения хорошо согласуется с результатами измерений механич. свойств и набухания ПИБ. Для набухшего ПИБ кривая $\Delta H_2^2 = f(T)$ имеет совершенно ту же форму, что и для сухого, но смещена приблизительно на 30° в сторону более низких T. Анализ кривых позволяет заключить, что падение ΔH_2^2 сопряжено с термически активированным процессом, который характеризуется энергией активации 12,6 *ккал / моль* и энтропией 22,3 энтр. ед. С. Ф.

75104. Инфракрасные спектры пропускания вулканизованного каучука. Блох Г. А., Мальнев А. Ф., Тр. Ин-та физики АН УССР, 1956, вып. 7, 116—130

В вакуумном ИК-спектрометре ВИКС-М3 в области 2370—750 $см^{-1}$ исследованы ИК-спектры поглощения натурального, натрий-бутадиенового СКБ, бутадиен-нитрильного СКН-26 и полиизобутиленового П-200 каучуков, подвергнутых термообработке в присутствии противостарителя (фенил-β-нафтиламин), серы и ускорительных (каптакс и тиурам) в-в. В спектре не защищенного противостарителем СКБ после часового прогрева при 145° появляется широкая полоса поглощения 1748—1650 $см^{-1}$, свидетельствующая об окислительном процессе с образованием соединений с группами $>C=O$: альдегидов, кетонов, кетоэфиров и ангидридов. После дополнительного 120-минутного прогрева при 145° появляется полоса поглощения у 1725 $см^{-1}$, связанная со структурирующими процессами с образованием связей $>C{-}O{-}C<$ (кетоэфиры), которые происходят за счет уменьшения числа боковых винильных групп ($CH{=}CH_2$) (уменьшение поглощения у 916 $см^{-1}$). Появление полосы поглощения 1187 $см^{-1}$ связано с образованием эфиров типа $R{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}R_1$. В ИК-спектре СКБ, защищенного противостарителем, не наблюдалось при прогреве таких изменений; также не наблюдалось заметных изменений при прогреве 180 мин. СКБ без противостарителя в атмосфере азота. В спектрах СКБ с 10%-ным содержанием S независимо от присутствия противостарителя возникает сильная полоса 1748—1650 $см^{-1}$, связанная не только с образованием кетонных групп $C{=}O$, но и тиоэфиров $R{-}CO{-}S{-}R$ и тиокислот $R{-}CO{-}SH$. В спектрах СКБ с вулканизующими и ускорительными в-вами (СКБ + 3% S + 1,5% контакса + 0,5% тиурама) заметных изменений при прогреве не обнаружено. В образцах СКН-26 с противостарителем при прогреве появляется полоса поглощения 1748—1650 $см^{-1}$, а без противостарителя возникает полоса поглощения групп $>C{-}O{-}C<$ 1187 $см^{-1}$. Образцы СКН-26 без противостарителя исследовались также при ступенчатом нагреве при 25, 100, 150 и 180°. При нагреве увеличивалась интенсивность полосы поглощения 1748—1650 $см^{-1}$, достигая максимума при 150—180° и сохраняясь при охлаждении; кроме того, наблюдались изменения в области 1034—1300 $см^{-1}$, указывающие на появление эфирных группировок и структурирование. В спектрах вулканизатов полоса кислородсодержащих соединений 1748—1650 $см^{-1}$ отсутствует. Опыты по набуханию СКН-26 в бензоле показали возможность образования новых структурных соединений цепочек каучука с О. В спектре поглощения предельного полиизобутиленового каучука П-200 после 3-часового прогрева при 145° никаких изменений не обнаружено. В подвергнутом термообработке НК обнаружены резкие изменения; исчезает ряд полос поглощения и появляется интенсивная полоса 1748—1650 $см^{-1}$, связанная с глубокими деструктивными окисли-

тельными процессами. В спектрах вулканизатов НК никаких изменений при прогреве не обнаружено. Е. П.

75105. Эффект ассоциации в растворах полимеров. Фриш (Association effects in polymer solutions. Frisch H. L.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 88, 299—302 (англ.)

Проводится расчет термодинамич. функций для р-ров, содержащих в равновесии комплексы полимерных молекул из $i = 2,3, \ldots, \infty$ макромолекул. Получены выражения для свободной энергии растворения и осмотич. давления р-ров. Расчет проведен с применением теории квазирешетки Флори — Хаггинса. Показано, что предельное значение приведенного осмотич. давления π/c при $c \to 0$ и, следовательно, величина мол. веса M, определенного осмотич. методом, не отличается от соответствующих величин для неассоциированного полимера. Таким образом, значения M, полученные при различных т-рах, не могут служить характеристикой степени ассоциации молекул полимера в р-ре. Константа равновесия бинарных комплексов K_1 может быть определена из наклона кривой $\pi/c = f(c)$ при достаточно больших значениях K_1. И. П.

75106. Об определении средних молекулярных весов (M_n) полимерных веществ. Шульц (Über die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts (M_n) von polymolekularen Stoffen. Schulz G. V.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 199—207, Diskuss., 216—218 (нем.)

Для определения среднечисленного мол. веса (M_n) рекомендуется определять сначала средневесовой мол. вес. (M_w) фракций исследуемого полимера с помощью одного из абс. методов — ультрацентрифуги, светорассеяния или вискозиметрич. методом. Затем, построив интегральную кривую распределения по M, можно путем так называемого «теоретич. фракционирования» найти M_n полимера. И. П.

75107. Определение молекулярного веса при повышенных температурах. Дух, Кюхлер (Molgewichtsbestimmungen bei höheren Temperaturen. Duch E., Küchler L.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 218—222, Diskuss, 222—229 (нем.)

Описывается метод определения мол. веса в-в, для которых не удается получить даже разб. р-ров при комнатной т-ре. Метод основан на измерении светорассеяния под углами 45°, 90° и 135° при т-рах до 150° на специально сконструированном для этой цели фотометре. Приведены эксперим. данные для поливинилацетата, полиэтилена, полученного под высоким давлением и по методу Циглера, для политрифторхлорэтилена. И. П.

75108. Определение молекулярного веса полиэфира и оценка его молекулярного объема. Росано (Measurement of the molecular weight of a polyester and evaluation of its molecular volume. Rosano Henri L.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 4, 362—369 (англ.)

Изучалась возможность определения мол. весов (M) полимеров путем измерения поверхностного давления (P) монослоев из разб. р-ров, образованных на поверхности жидкости, в которой эти полимеры не растворяются. Исследовались р-ры полиэфира, полученного конденсацией себациновой к-ты с диоксиэтиленгликолем, в ряде р-рителей на поверхности воды. При конечных конц-иях (C) р-ра автор пользуется ур-нием $P(1/C - b) = R\,T/M$, согласно которому из графика зависимости $C/P = f(C)$ помимо M можно определить также величину b, равную C при $C/p = 0$, и непосредственно связанную с пространством, занимаемым молекулой полимера при $P = 0$. Установлено, что вычисленный этим способом M полиэфира практически не зависит от природы р-рителя и величина его (4000) хорошо согласуется с определенной независимым методом по числу свободных гидроксильных групп. С другой стороны, величина поверхности, занимаемой одной молекулой, различна для разных р-рителей, в связи с зависимостью свернутости молекулярной цепи от степени сольватации. И. П.

75109. Кажущийся молекулярный вес политрифторхлорэтилена. Нисиока, Коямa (Apparent molecular weight of polytrifluorochloroethylene. Nishioka Atsuo, Koyama Ryuzo), J. Polymer. Sci., 1956, **19**, № 91, 207—210 (англ.)

Описан метод приближенной оценки мол. веса (M) полимеров путем определения т-ры, при которой наступает разрушение образца заданной конфигурации под действием приложенной к нему нагрузки. Приведен вывод зависимости т-ры разрушения (T_c) образца, имеющего форму стержня, от M, согласно которому $T_c = \text{const}\ M + {}$ $+ \text{const} \lg (A_0 k/W) + \text{const}$, где A_0 — начальное поперечное сечение образца, k — скорость нагрева, W — нагрузка. И. П.

75110. Определение молекулярновесовых распределений путем фракционирования растворением. Фукс (Bestimmung der Molgewichtsverteilung durch Lösungsfraktionierung. Fuchs O.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 229—236, Diskuss 241—245 (нем.)

Излагаются детали предложенного автором способа фракционирования полимеров путем дробного растворения полимерных пленок толщиною ~10μ в специально подобранных смесях переменного состава. Благодаря использованию тонких пленок равновесие наступает уже через 6—7 мин. Вместо изменения состава растворителя можно извлекать каждую последующую фракцию путем соответствующего повышения т-ры. Метод не может быть рекомендован в случаях, когда полимер частично кристалличен, так как в этом случае кристаллич. и аморфная компоненты данной фракции будут обладать различной растворимостью. И. П.

75111. Определение молекулярных размеров из вязкости, седиментации и диффузии. Петерлин (Bestimmung von Molekülabmessungen aus Viskosität, Sedimentation und Diffusion. Peterlin Anton), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 254—261 (нем.; рез. англ.)

Предлагается метод определения величины эффективного радиуса молекулярного клубка R и гидродинамич. радиуса мономерного звена цепи, не зависимый от соотношения между R и мол. весом. Метод основан на совместной обработке эксперим. данных по вязкости и седиментации или диффузии с помощью теории Бринкмана и Дебая — Бьюка, не предполагающих спец. зависимости молекулярных размеров от степени полимеризации. Найденные с помощью указанного метода значения R для систем полиметилметакрилат—ацетон, полиакрилонитрил — диметилформамид и полиизобутилен — циклогексан во всех случаях превышают соответствующие значения, найденные из одних вискозиметрич. измерений, и для полиметилакрилата в ацетоне прекрасно согласуются с результатами, полученными на основании измерения светорассеяния. И. П.

75112. К вопросу об определении молекулярного веса и полидисперсности полимеров по данным реологических измерений. Эдельман (Über Molekulargewicht und Uneinheitlichkeit von Hochpolymeren aus rheologischen Messungen. Edelmann K.), Kolloid-Z., 1956, **145**, № 2, 92—100. Diskuss. 100—102 (нем.)

Излагается абс. метод определения мол. веса и степени полидисперсности полимеров, основанный на измерениях структурной вязкости их р-ров. Из результатов измерений следует, что ордината точки перегиба кривой зависимости скорости истечения от приложенного давления не зависит от конц-ии р-ра, а определяется мол. весом полимера и уменьшается с ростом последнего. При малых конц-иях c кривые $\eta_{уд}/c = f(c)$ для полиакрилонитрила в диметилформамиде проходят через максимум, а для нитроцеллюлозы в бутилацетате — через минимум; при этом, как правило, экстремумы кривых для данного полимергомо-

логич. ряда с увеличением мол. веса выражены резче и смещаются в сторону меньших *c*. И. П.

75113. **К вопросу фракционирования растворимой в щелочах части целлюлозы искусственных волокон. Клейнерт, Мёсмер, Винкор** (Über einige Fraktionierungen laugenlöslicher Anteile von Kunstfaser-Zellstoffen. Kleinert T. N., Moessmer V., Wincor W.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 1, 82—86 (нем.)

Исследовались состав и молекулярно-весовое распределение β- и γ-целлюлозы, полученной из целлюлозы искусств. волокон буковой и сосновой древесины. С этой целью гемицеллюлоза подвергалась нитрованию и полученные нитраты обработкой ацетоном разделялись на растворимую и нерастворимую части; первая из них дробным осаждением водой из ацетоновых р-ров разделялась на ряд фракций и для некоторых из них определялась приведенная вязкость. На основании данных по содержанию азота сделано заключение о том, что растворимые в ацетоне фракции состоят в основном из нитратов гексозанов, а нерастворимые — из смесей нитратов пентозанов и полиуроновых к-т. И. П.

75114. **Исследование растворов поливинилацетата методом светорассеяния. Цветков В. Н., Котляр С. Я.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1100—1103 (рез. англ.)

Методом светорассеяния определены мол. веса фракций поливинилацетата в ацетоне и установлено соотношение мол. веса с характеристич. вязкостью вида $[\eta] = 1{,}58 \cdot 10^{-4}\ M^{0{,}69}$. Вычисление гидродинамич. размеров молекул в р-ре по теории Дебая и сопоставление со средней статистич. длиной молекулы, вычисленной в предположении линейности цепочки, полной свободы вращения и отсутствия объемных эффектов, не показало значительных разветвлений в образцах поливинилацетата, в противоположность утверждениям, сделанным ранее (Bosworth P. и др., J. Polymer Sci., 1952, **9**, 565). Ю. Л.

75115. **Проблема получения мембран для осмотических измерений высокополимерных соединений. Патат** (Das Problem der Membran bei osmotischen Messungen an Hochpolymeren. Patat F.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 3, 208—216 (нем.)

Подробно рассматривается вопрос получения полупроницаемых мембран, причем предпочтение отдается мембранам из регенерированной целлюлозы, а также металлич. мембранам, удовлетворяющим требованиям «молекулярного сита». Приводятся данные по проницаемости мембран для чистого р-рителя и по влиянию на свойства мембран обработки чистыми р-рителями и р-рами исследуемых полимеров. Из числа исследованных источников ошибок — неудовлетворительная полупроницаемость, сорбция, асимметрия и пластоэластич. деформация — наибольшее значение приписывается первым двум, для которых введение поправки представляет большие трудности. И. П.

75116. **Определение проникающих низкомолекулярных фракций при осмотических измерениях. Диалер, Элиас** (Nachweis permeierender niedermolekularer Anteile bei osmotischen Messungen. Dialer K., Elias H.-G.), J. Polymer. Sci., 1955, **18**, № 89, 427—429 (нем.)

Происходящее в ряде случаев уменьшение величины осмотич. давления р-ров полимеров во времени связано в основном с проникновением низкомолекулярных фракций сквозь мембрану в полуячейку р-рителя. Этим эффектом объясняется наблюдаемая зависимость величины молекулярного веса, определенного осмотич. методом, от природы и метода приготовления мембран. Предложен метод определения молекулярного веса проникающих сквозь мембрану фракций, заключающийся в замене р-рителя на свежий после установления равновесного давления и измерении величины наблюдающегося при этом увеличения осмотич. давления. Определенные этим методом молекулярные веса фракций поливинилацетатов и поливинилового спирта, проникающих через целлофановые мембраны, лежат в пределах от 1600 до 4600. И. П.

75117. **Осмотические измерения разбавленных растворов декстрана. Мариани, Чиферри, Марагини** (Osmotic measurements on dilute dextran solutions. Mariani E., Ciferri A., Maraghini M.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 88, 303—304 (англ.)

Установлено, что зависимость приведенного осмотич. давления (π / c) от конц-ии (c) для разб. р-ров трех фракций декстрана средневесового мол. веса ($\overline{M}_w$) 130 000, 190 000 и 250 000, характеризующихся примерно равными значениями $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ($\overline{M}_n$ — численное среднее значение M) и одинаковыми показателями разветвленности, хорошо описывается ур-нием Флори: $\pi / c = (\pi / c)_0 (1 + \Gamma_2 c + g\Gamma_2^2 c^2 + \ldots)$. Зависимость между Γ_2 и $\overline{M}_n$ при значениях g, принятых равными $^1/_4$ и $^5/_8$, выражается соответственно ур-ниями: $\lg \Gamma_2 = -2{,}93 + 0{,}469 \lg \overline{M}_n$ и $\lg \Gamma_2 = -2{,}95 + 0{,}469 \lg \overline{M}_n$; при этом величина $(\pi / c)_0$ фракций сохраняет постоянное значение. И. П.

75118. **Осмотические свойства тетрадецилсульфокислоты. Фуллер** (The osmotic properties of tetradecylsulfonic acid. Fuller George W.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 4, 403—405 (англ.)

Рассматриваются эксперим. данные по осмотич. свойствам водн. р-ров тетрадецилсульфокислоты (**I**). Для области конц-ий 0,0016—0,435 н. приведены значения осмотич. коэфф. g, представляющего собой отношение экспериментально наблюдаемых величин понижения т-ры замерзания или упругости паров к соответствующим значениям для полностью диссоциированного идеального электролита. При низких конц-иях «g» приближается к единице, что свидетельствует о принадлежности **I** к классу колл. электролитов. И. П.

75119. **Теория ненькютоновского течения. II. Растворы высокополимеров. Ри, Эйринг** (Theory of non-Newtonian flow. II. Solution system of high polymers. Ree Taikyue, Eyring Henry), J. Appl. Phys. 1955, **26**, № 7, 800—809 (англ.)

Путем подбора параметров x_n, β_n и α_n в ур-нии для вязкости (сообщение I, РЖХим, 1956, 68524) получено хорошее воспроизведение эксперим. кривых для р-ров полистирола, полиизобутилена и бутадиенстирольного сополимера (24% стирола и 76% бутадиена). Для р-ров полистирола рассмотрено: влияние мол. веса в области $0{,}3 \cdot 10^6 - 9{,}2 \cdot 10^6$ при т-рах 35 и 60°, конц-ии в области 0,0145 *г/см*³— 0,1162 *г/см*³, р-рителей (бензол, толуол и бутанол) и т-ры р-ров. Для полиизобутилена рассмотрен эффект конц-ии в области 0,05 *г/см*³— 0,13 *г/см*³ и р-рителя (четыреххлористый углерод, диизобутилен и бензол). А. С.

75120. **Неньютоновские свойства растворов макромолекул. Гольдберг, Фьюосс** (Non-newtonian behavior of solutions of macromolecules. Goldberg Paul, Fuoss Raymond M.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 8, 648—653 (англ.)

На основе степенной зависимости вязкости неньютоновской жидкости от скорости сдвига даны ур-ния, позволяющие установить начальные коэфф. степенного ряда из эксперим. данных, полученных на капиллярном вискозиметре Бингама. Показано, что опыты, сделанные при одном и том же значении Rp / L в различных вискозиметрах совпадают (R — радиус, L — длина капилляра, p — действующее давление). Неньютоновские свойства р-ров обусловливаются молекулярным взаимодействием или изменением внутренней вязкости со скоростью сдвига. Если изменение внутренней вязкости равно нулю, то зависимость $\eta_{уд} / c - c$ для различных значений $Q = Rp \cdot q / 2L\eta$ имеет одинаковый отрезок, отсекаемый

на оси ординат; если межмолекулярное взаимодействие равно нулю, то кривые имеют один и тот же наклон. В общем случае кривые зависимости $\eta_{уд}/c - c$ при фиксированных Q отсекают разные отрезки на оси ординат и имеют разный наклон. В результате для ряда систем автором было показано, что зависимость кажущейся вязкости от Q при низких Q скорее линейна, чем квадратична. Резюме автора.

75121. Полиэтилметакрилат. II. Свойства разбавленных растворов по данным вискозиметрии и светорассеяния. **Чинаи, Самюэлс** (Polyethyl methacrylate. II. Dilute solution properties by viscosity and light scattering. Chinai Suresh N., Samuels Robert J.), F. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 463—475 (англ.; рез. франц., нем.)

Определены характеристич. вязкость $[\eta]$ и светорассеяние десяти фракций образца эмульсионного полиэтилметакрилата (**I**), растворенных в метилэтилкетоне (МЭ) и в смеси (С), состоящей из МЭ и изопропилового спирта, взятых в объемном отношении 1 : 7 соответственно. Установлены следующие зависимости между $[\eta]$, средним квадратом расстояния между концами цепи $\overline{r^2}$ и средневесовым мол. весом (M_w). Для МЭ $[\eta]_{23°} = 2{,}83 \cdot 10^{-5} M_w^{0{,}79}$; $(\overline{r^2})^{1/2} = 0{,}27\, M_w^{0{,}58}$; для С $[\eta]_{23°} = 4{,}73 \cdot 10^{-4} M_w^{0{,}5}$; $(\overline{r^2})^{1/2} = 0{,}56\, M_w^{0{,}5}$. Полученные результаты обсуждаются в свете существующих теорий р-ров полимеров, а также сравниваются с аналогичными данными других авторов для полиметилметакрилата (**II**). В частности, установлено, что, вопреки тому, что следовало бы ожидать на основании стерич. соображений, вращение звеньев относительно валентных связей в молекулах **II** более затруднительно, чем в молекулах **I**, что можно объяснить более полным заполнением молекулами р-рителя пространства, непосредственно прилегающего к молекулярным цепям **II**. Предыдущую часть см. РЖХим. 1956, 29209. И. П.

75122. Вязкость растворов молекул поликегсаметиленадипамида. **Ликуори, Меле** (Viscous behavior of polyhexamethylenadipamide molecules in solution. Liquori A. M., Mele A.), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 72, 589—594 (англ.)

Исследована характеристич. вязкость фракций 6—6 найлона в *м*-крезоле и смешанных р-рителях — смесях H_2SO_4-H_2O и $HCOOH$-H_2O. Зависимость приведенной вязкости для всех р-рителей (кроме 90% HCOOH) линейна, что указывает на отсутствие ионизации амидных групп в водн. р-рах к-т. Константа Хаггинса k' возрастает в смешанных р-рителях с уменьшением растворяющей способности. Константа a в ур-нии $[\eta] = kM^a$ уменьшается с уменьшением содержания р-рителя в смеси, достигая 0,5 вблизи точки осаждения. Таким образом, степень свернутости молекул полиамида меняется с изменением р-рителя. Полученные данные обработаны в соответствии с теорией Флори и Фокса (Flory P. J., Fox T. G., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1904). Вычисленное в соответствии с теорией среднеквадратичное расстояние указывает, что наибольшую вытянутость молекулы полиамида имеют в *м*-крезоле. Ю. Л.

75123. К исследованию изотактического полипропилена. **Чампа** (Contributo allo studio del polipropilene «isotattico». Ciampa Giuseppe), Chimica e industria, 1956, **38**, № 4, 298—303 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны измерения характеристич. вязкости $[\eta]$, осмотич. давления π и плотности ряда фракций полипропилена (**I**), в том числе изотактич. (ИТ) фракции. Ввиду довольно резких различий растворимости образцов в качестве универсального р-рителя был выбран тетралин, и измерения производились при 135°. В процессе подбора р-рителя были сравнены «равновесные т-ры растворения» (т. е. т-ры, при которых начинается выпадение **I** из 1%-ного р-ра) для 13 р-рителей. В результате измерений π получены значения среднечисленного мол. веса $\overline{M}_n$ от 24 700 до 133 000; второй вириальный коэфф. не зависит от $\overline{M}_n$ и равен $B = 39{,}1 \cdot 10^{-4}$ *атм* (100 *мл* / *г*)². Плотность, измерявшаяся методом флотации, колеблется от 0,842 для «обычных» до 0,914 для ИТ образцов. Несмотря на эти явные различия, а также на различия растворимости, точки на графике $[\eta]—f(\overline{M}_n)$ ложатся на одну прямую: $[\eta] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\, \overline{M}_n$ (100 *мл* / *г*). Следовательно, упорядоченная ИТ структура молекулярных цепей не отражается на их конфигурации в р-ре. С. Ф.

75124. Термодиффузия в растворах высокомолекулярных веществ. **Лангхаммер** (Thermodiffusion in Lösungen hochmolekularer Stoffe. Langhammer G.), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1—3, 44—48 (нем.)

В металлич. аппаратуре исследована термодиффузия водорастворимых высокополимеров: гемоглобина, поливинилового спирта, полиакриловой к-ты и поливинилпирролидона (**I**). Показано, что эффект разделения для **I** зависит от конц-ии р-ра при постоянном времени разделения и разности т-р (50° в опытах автора). Эффект разделения возрастает с ростом времени разделения тем сильнее, чем выше мол. вес. Зависимость величины $\gamma = (C_H/C_B - 1)$ (C_H и C_B — конц-ии в момент времени t в нижней и верхней камерах) от времени разделения дается прямой линией, из которой можно вычислить коэфф. Сорета D'/D (D и D' — коэфф. диффузии и термодиффузии). Вычисленный на основании значений коэффициента Сорета коэффициент термодиффузии **I** близок по порядку величины к соответствующей величине для хлористого калия при сравнимых конц-иях. Коэфф. Сорета линейно зависит от мол. веса, что позволяет определять мол. вес по его величине. Указывается, что эффект разделения зависит не только от природы полимера, но и от характера взаимодействия полимера с р-рителем. Для поливинилового спирта мол. веса, близкого к мол. весу **I**, разделение происходит значительно медленнее и в меньшей степени. Приведены данные по фракционированию **I** методом термодиффузии. Ю. Л.

75125. Термическая диффузия в растворах полимеров. **Эмери, Дриккамер** (Thermal diffusion in polymer solitions. Emery A. H., Jr, Drickamer H. G.), J. Chem. Phys. 1955, **23**, № 12, 2252—2257 (англ.; **Исправления** (Erratum), 1956, **24**, № 3, 620

Изучена термич. диффузия в р-рах фракций полистирола различного мол. веса. В качестве р-рителей использовались *о*-ксилол, этилбензол, пиридин и диоксан, бинарные смеси стирола (мономер) с толуолом, диоксаном и пиридином, а также димера стирола со стиролом и толуолом. Установлено, что при термич. диффузии молекулярных цепей происходит последовательное перемещение их отдельных участков — сегментов, состоящих из 10—13 мономерных звеньев, причем число звеньев в таком сегменте не зависит от мол. веса. На основании эксперим. данных подтверждено предположение, согласно которому в исследованных системах процесс диффузии можно рассматривать как совокупность актов последовательного замещения положений, занимаемых кольцами одного компонента, кольцами другого. И. П.

75126. О концентрационной зависимости константы диффузии. **Канэко** (On the concentration dependence of the diffusion constant. Kaneko Katsumasa), 金澤大學工學部記要. Канадзава дайгаку когакубу киё, Mem. Fac. Technol. Kanazawa Univ., 1953, **1**, № 2, 35—43 (англ.)

Дан метод численного решения ур-ния диффузии для случая, когда константа диффузии зависит от конц-ии. Х. Б.

75127. О действии мочевины и гуанидин-хлоргидрата на арахин. Джонсон, Нейсмит (On the action of urea and guanidine hydrochloride upon arachin. Johnson P., Naismith W. E. K.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 2, 280—290 (англ.)

Действие мочевины (**I**) и гуанидин-HCl (**II**) при различных мол. конц-иях *c* на р-ры арахина исследовалось методами растворимости, седиментации в ультрацентрифуге, а также осмометрич. и вискозиметрич. методами. Показано, что при сравнимых *c* **II** оказывает на арахин значительно более сильное и быстрое действие, чем **I**, но даже при максим. конц-иях ($c_{II} = 4{,}7$ *M*) потеря растворимости (процент инсолюбилизации (ПИ) не превышает 80%. При $c_{II} \geqslant 3$ *M* ПИ быстро возрастает до указанного предельного значения, на котором далее сохраняется сколько угодно долго (до 400 час.). В аналогичных условиях **I** вызывает меньшую инсолюбилизацию, которая с течением времени (*t*) выдерживания в **I** проходит через максимум (в области 100—150 час. при $c_I > 4$ *M*), а затем постепенно падает до нуля. Аналогичный характер имеют кривые зависимости характеристич. вязкости $[\eta]$ от *t*. Исследования в ультрацентрифуге показывают, что при больших c_I белок седиментирует, как арахиноподобное в-во (седиментационный коэфф. $s = 12$ ед. Сведберга), конц-ия которого постепенно убывает с *t* за счет превращения арахина в медленно седиментирующий компонент ($s = 1{,}9$ и даже <1 при $t = 5$ месяцев, в 4,7 *M* **I**). Повышение ионной силы фосфатного буфера тормозит это превращение. При малых *t* этот компонент нерастворим в отсутствие **I** и обладает большой $[\eta]$ в ее присутствии, но с ростом *t* его растворимость увеличивается, $[\eta]$ уменьшается, а мол. вес падает до $\sim$20 000. При малых *t*, когда **I** не успевает в достаточном кол-ве проникнуть в нативную глобулу, удаление **I** путем диализа приводит практически к полной регенерации белка. При больших *t* происходят далеко идущие изменения структуры, включающие развертывание и распад глобулы на субмолекулы. В известной мере сходные, но более быстрые изменения вызываются **II**. Пренебрежение указанными временными факторами может привести к неверным заключениям, касающимся обратимости денатурации. С. Ф.

75128. Изменение формы молекулы сывороточного альбумина в зависимости от pH. Шампань, Садрон (Modifications de la forme des molécules de sérumalbumine en solution en fonction du pH. Champagne Madeleine, Sadron Charles), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 756—767 (франц.; рез. англ., итал., нем.)

Масса молекулы сывороточного альбумина определена по методу светорассеяния. Принимая модель эллипсоида вращения, авторы определили его размеры путем измерения коэфф. поступательной диффузии и характеристич. вязкости при определенных pH и ионной силе. Путем систематич. изменения последних параметров найдены размеры эллипсоида. Сделаны выводы, что молекула альбумина сферическая в изоэлектрич. точке и удлиняется с одновременным уменьшением объема при удалении от изоэлектрич. точки. Морфологич. изменения обратимы только в области pH 3,5—10. Резюме авторов.

75129. Вязкостные свойства ионов полиакрилата в концентрированных растворах солей. Кагава, Фьюосс (Viscometric behavior of polyacrylate ion in concentrated salt solutions. Kagawa Ikumi, Fuoss Raymond M.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 90, 535—542 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучено влияние присутствия различных электролитов — NaBr, KBr, LiBr, KJ и NaOH — на характер зависимости приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c$) от конц-ии для водн. р-ров ионов полиакрилата. Установлено, что введение указанных электролитов приводит к уменьшению величины $\eta_{уд}/c$ и выпрямлению кривой зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$; последнее делает возможным точное определение характеристич. вязкости $[\eta]$ путем экстраполяции $\eta_{уд}/c$ к $c = 0$; при этом $[\eta]$ зависит как от природы электролита, так и от его конц-ии (c_2). Зависимость $[\eta] = f(c_2)$ для NaBr и NaOH выражается кривой с минимумом. Высказывается предположение, что и для остальных электролитов эта зависимость должна проходить через минимум, но в области пересыщ. р-ров. Обсуждается возможный молекулярный механизм этого явления. И. П.

75130. О тиксотропии и структурных характеристиках натрийкарбоксиметилцеллюлозы. Отт, Эллиотт (Observations on the thixotropy and structural characteristics of sodium carboxymethylcellulose. Ott Emil, Elliott John H.), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 352—366 (англ.; рез. нем.)

Реологические свойства 1—3%-ных водн. дисперсий и р-ров натрийкарбоксиметилцеллюлозы (**I**) изучались с применением вращательного вискозиметра. Объектами исследования служили образцы I со степенью замещения 0,65—0,85 и с кажущейся вязкостью 1%-ных р-ров 13—22 *пуаз* при 25°. Для различных образцов и в зависимости от способа приготовления дисперсий получаются реограммы псевдопластич. (без гистерезиса) и тиксотропная с большей или меньшей различно выраженной гистерезисной петлей. Проявление тиксотропии авторы объясняют наличием упорядоченных (кристаллич.) участков, возникающих благодаря взаимодействию отрезков молекул **I**, содержащих незамещ. гидроксилы. При равномерном распределении заместителей вдоль цепи стерически маловероятно образование водородных связей и р-ры оказываются истинными, течение — псевдопластическим. При энергичном разбалтывании тиксотропных систем кристаллич. участки разрушаются в большей или меньшей степени, что отражается на характере тиксотропных реограмм. 5%-ная NaOH разрушает кристаллич. участки и образует истинный р-р **I**. Введение поливалентных катионов (Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}) приводит к усилению межмолекулярных связей: повышается вязкость истинных р-ров, а при большем содержании этих катионов возникает тиксотропия, застудневание и, наконец, осаждение. С. Г.

75131. Измерения светорассеяния растворов целлюлозы в концентрированных кислотах. Чаудхури, Франк (Light scattering measurements of cellulose solutions in concentrated acids. Choudhury P. K., Frank H. P.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 218—223 (англ.)

Исследована интенсивность светорассеяния под углом 90° к падающему свету от р-ров целлюлозы и глюкозы в конц. фосфорной к-те (85%-ной) и серной к-те (65%-ной) и ее изменение с течением времени. Отношение интенсивностей $I_{90°}/I$ для раствора сульфитной целлюлозы (степень полимеризации 740) в начале наблюдения несколько падает, затем постепенно возрастает; для р-ра хлопкового линта (степень полимеризации 1785) остается почти постоянным во времени. Асимметрия светорассеяния р-ров в фосфорной к-те остается без изменения за все время наблюдения (500 час.). Одновременно с измерениями светорассеяния изучены спектры поглощения в зависимости от времени. Во всех случаях наблюдается резкая полоса поглощения в области 290 *mμ*, которая может быть приписана 5-гидроксиметилфурфуролу (**I**), образующемуся при взаимодействии кислот с глюкозой и целлюлозой. Оптическая плотность полосы линейно возрастает со временем. Возрастание ее во времени и увеличение интенсивности светорассеяния авторы объясняют образованием полимера **I** в кислотном р-ре. Ю. Л.

75132. Распределение макромолекулярных веществ между двумя растворителями. Добри (Partage des substances macromolekulaires entre deux solvants. Dobry A. m-me), Makromolekl. Chem., 1956, 18—19, 317—321 (франц.; рез. нем.)

Показано существование систем из двух не смешивающихся друг с другом жидкостей и высокомолекулярного в-ва (ВМВ), которое, будучи растворимо в каждой из этих жидкостей, при их соприкосновении либо полностью переходит в одну из жидкостей, либо распределяется между ними. Из 3-компонентных систем, образуемых 17 ВМВ и 43 р-рителями (вода, спирты, эфиры, нитрилы, кетоны, углеводороды и др.), этим требованиям отвечают только 9 систем. Для 6 из них коэфф. распределения равен нулю: так, напр., поливинилпирролидон из изоамилового спирта полностью переходит в глицерин, а бутилцеллюлоза — из нитрометана в четыреххлористый углерод. В трех системах, где жидкости частично взаимно растворимы, ВМВ распределяется между двумя фазами: для фенола и воды при 20° распределение метилцеллюлозы соответствует соотношению 23 : 1, поливинилпирролидона 10 : 1, полиакриламида 1 : 18. Коэфф. распределения ВМВ между двумя жидкостями, по мнению автора, может служить прямым показателем того, какой из этих двух р-рителей является для данного ВМВ лучшим. С. Г.

75133. Изменение полимерных телец в мономере. Жак (Změny polymerových tělísek v monomeru. Zák Bedřich), Práce Brněnské základ. ČSAV, 1955, **27**, № 11, 553—559 (чеш.; рез. русс., франц., англ.)

Полимерные частицы эфиров акриловой к-ты для стоматологич. работ сохраняются не только при смешивании с мономером до нужной консистенции, но и после затвердевания мономера. Это подтверждается микрофотографич. снимками препаратов. При условиях, приведенных в работе, полимерные частицы вполне растворяются в мономере, но гомог. фаза не возникает без механич. вмешательства даже при избытке мономера. Так как стоматология не пользуется таким избытком мономера, нельзя доказать, что полимерные частицы всегда вполне растворяются в мономере. Степень растворения полимерных частиц в мономере находится в обратной зависимости от их величины. Д. Т.

75134. Критика теорий растворения целлюлозы и других веществ в электролитах. Блешинский С. В. 1-я науч. сессия АН КиргССР, Фрунзе, 1955, 151—170

Критически рассмотрены различные теории растворения целлюлозы в электролитах и указан их основной недостаток, заключающийся в признании решающей роли гидратации соли или ее ионов. Автор доказывает хим. природу взаимодействия ряда водн. р-ров электролитов с целлюлозой. Изучена сорбция целлюлозой тетраиодмеркуроата калия, стронция, натрия, роданидов кальция и стронция, комплекс целлюлозы с иодмеркуроатом стронция и на основании полученных данных предложено строение комплекса: (молекула целлюлозы · катион соли) · анион соли. Выводы, полученные применительно к целлюлозе, были проверены на низкомолекулярных соединениях, а именно на системах изоамиловый спирт — вода — тетраиодмеркуроат калия (стронция). Характер кривых состав—свойства позволяет предположить образование соединений кислородсодержащих групп с солями. См. также РЖХим, 1956, 16299. И. П.

75135. Обратимая ассоциация нитроцеллюлозы в этаноле. Ньюман, Кригбаум, Карпентер (Reversible association of cellulose nitrate in ethanol. Newman Seymour, Krigbaum William R., Carpenter Dewey K.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 648—656 (англ.)

Нитроцеллюлоза образует при нагревании в этаноле термически обратимый гель. При охлаждении геля наблюдается его плавление и при дальнейшем охлаждении — дезагрегация р-ра. Т-ра плавления геля и т-ра исчезновения последних агрегатов в р-ре определены в зависимости от конц-ии для различных фракций нитроцеллюлозы. Для фракции с среднечисленным мол. в. 197000 при конц-ии р-ра 0,25% агрегаты являются стабильными при т-рах >20°. Скорость процесса агрегации, определенная как время, необходимое для образования геля из р-ра при данной т-ре, чрезвычайно чувствительна к т-ре. Относительная вязкость заметно возрастает по мере приближения к началу гелеобразования, причем кривые зависимости ее от времени аналогичны кривым зависимости вязкости от времени при полимеризации полифункционального мономера. Методом светорассеяния в области т-р 13,4—39,5° определены размеры агрегатов и их форма. Из значений $(c/I_v)_{\substack{c=0\\ \theta=0}}$ при нулевой конц-ии c и нулевом угле рассеяния θ определены средневесовой мол. вес и z — средний среднеквадратичный радиус вращения $(\langle \overline{R^2} \rangle_z)^{1/2}$. Средневесовая степень агрегации $\langle x \rangle_w$ возрастает с т-рой и составляет для фракции с $M_w = 366\,000$ при т-рах 24,6; 29,5; 33,7; 33,9° соответственно 17, 24, 41 и 54. Ширина функции распределения агрегатов по размерам возрастает с увеличением $\langle x \rangle_w$. Отношение $\langle M \rangle_w / (\langle \overline{R^2} \rangle_z)^{3/2}$ является почти постоянной величиной; интерпретируя ее как плотность сферы, авторы заключают, что агрегаты имеют форму сфер, плотность которых возрастает с их размером. В интервале т-р проведены определения осмотич. давления и изучена сорбция паров этанола нитроцеллюлозой, а также определены характеристич. вязкости. На основании полученных данных вычислен второй вириальный коэфф. A_2 и т-ра θ, при которой $A_2 = 0$, $\theta = 301$—$310°$ K и определен энтропийный параметр $\psi_1 = -2$ до -4. На основании полученных термодинамич. параметров построены теоретич. фазовые диаграммы для систем жидкость — жидкость и кристалл — жидкость. Сравнение их с опытными данными по т-рам плавления гелей показало, что наблюдаемая концентрационная зависимость т-ры плавления геля описывается удовлетворительно только диаграммой кристалл — жидкость. Авторы делают вывод, что процесс гелеобразования аналогичен процессу образования бесконечной сетчатой структуры или кристаллизации, и, исходя из этого, рассматривают механизм гелеобразования. Ю. Л.

75136. Рентгеновское рассеяние под малыми углами от рами и искусственного шелка. Хейкенс, Херманс, Ван-Велден, Вейдингер (X-ray small angle scattering of ramie and rayons. Heikens D., Hermans P. H., Van Velden P. F., Weidinger A.), J. Polymer. Sci., 1953, **11**, № 5, 433—446 (англ.)

Исследовано рентгеновское рассеяние под малыми углами от рами и 25 образцов высокоориентированных вискозных волокон различного происхождения. Приведены кривые интенсивности для всех образцов как в сухом, так и набухшем (влажном) состоянии. Ряд этих кривых характеризуется наличием максимумов или точек перегиба, не зависящих от состояния данного образца и указывающих на существование реального максимума сравнительно низкой интенсивности, накладывающегося на обычную нисходящую кривую. Периоды повторяемости, соответствующие этим максимумам, составляют ∼80 A для набухших и 50 A для сухих волокон. По-видимому в образцах искусств. шелка, характеризующихся наличием таких максимумов, часть материала волокна обладает мицеллярной структурой очень большой регулярности с указанными периодами. Интерпретация кривых интенсивности остальных набухших образцов методом Гинье, в предположении, что основой структуры волокон являются параллельные цилиндры, дает для их диаметров значения порядка 35—55 A. Анализ этих же кривых, согласно Кратки и Породу (на основе модели плотно упакованных слоев, или „пластинок"), указывает на существование преимущественных расстояний того же порядка (∼40 A) для сухих и (∼60 A) для набухших волокон. Какая-либо заметная корреляция между особенностями рентгеновского рассеяния под малыми углами и другими свойствами исследованных вискоз отсутствует. С. Ф.

75137. Тонкая структура сферолитов полиэтилена. Клейвер, Букдал, Миллер (Spherulitic fine structure in polyethylene. Claver George C., Jr, Buchdahl Rolf, Miller Robert L.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 202—205 (англ.)

Методами электронной, световой и фазовой микроскопии исследована тонкая структура сферолитов полиэтилена и показано, что тонкая структура может значительно меняться в зависимости от условий образования сферолитов. Ю. Л.

75138. Рост сферолитов из переохлажденного расплава полимера. Бернетт, Мак-Девит (Growth of spherulites from supercooled polymer melts. Burnett Bruce B., McDevit W. F.), J. Polymer. Sci., 1956, **20**, № 94, 211—213 (англ.)

Исследована природа серых полей (см., напр., РЖХим, 1956, 19443), наблюдаемых при микроскопическом исследовании роста сферолитов из переохлажденного расплава. Авторы показали, что серые поля обусловлены возникновением транскристаллических областей на границе раздела полимер — стекло и что сферолиты образуются не из этих областей, а из оптически бесструктурного фона. Исследование проведено на найлоне 66 и полихлортрифторэтилене. Снимки в поляризованном свете поперечных срезов образцов показывают, что на границе раздела возникают упорядоченные области, видимые при наблюдении их через слой расплава как серые поля. Ю. Л.

75139. Рассеяние света ориентированными пленками полиэтилена. Кин, Норрис, Стейн (Light scattering from oriented polyethylene films. Keane John J., Norris Forrest H., Stein Richard S.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 209—211 (англ.)

Интенсивность светорассеяния от кристаллич. полимеров существенно зависит от угла между рассеянным и падающим светом, что указывает на размер рассеивающих областей, соизмеримый с длиной волны. При этом интенсивность рассеянного света имеет цилиндрич. симметрию относительно направления падающего света. Исследование светорассеяния от ориентированных полиэтиленовых пленок показало, что интенсивность рассеяния не обладает цилиндрич. симметрией и зависит как от угла между падающим и рассеянным светом, так и от угла, характеризующего ориентацию рассеянного света относительно оси падающего света. Асимметрия светорассеяния, зависящая от величины последнего угла, указывает на анизотропную форму рассеивающих единиц, бо́льший размер которых совпадает с направлением вытяжки. Деполяризация рассеянного света уменьшается с ростом удлинения пленки. Интенсивность рассеяния больше в случае, когда плоскость поляризации падающего света совпадает с направлением вытяжки; это указывает на большую поляризуемость в направлении вытягивания. Абсолютные интенсивности рассения от ориентированных пленок меньше, чем от неориентированных. Так как асимметрия рассеяния показывает возрастание при вытяжке среднего размера частиц, рассеивающих свет, то падение абсолютной интенсивности может быть связано с уменьшением флюктуаций показателя преломления при вытяжке, обусловленным уменьшением флюктуаций плотностей и ориентации. Ю. Л.

75140. Исследование кристалличности полиамидов методами инфракрасной спектроскопии, удельного объема и рентгенографии. Сандеман, Келлер (Crystallinity studies of by polyamides infrared, specific volume and x-ray methods. Sandeman I., Keller A.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 401—435 (англ.; рез. франц., нем.)

Степень кристалличности (СК) полигексаметиленсебацамида (**I**) и поликапроамида (**II**) исследована путем изучения ИК-спектров поглощения, рентгенографически и по изменению уд. объемов. Предложен метод сравнения интенсивности полос поглощения в растянутом и неориентированном полимере и сформулирована теория ИК-дихроизма в в-вах, обладающих ротационной симметрией в одном направлении. СК **I** определялась по интенсивности полосы 940 *см*$^{-1}$; исследовано влияние отжига и вытяжки и показано, что холодная вытяжка **I** понижает СК и может привести к образованию полостей. При этом нет соответствия между СК, определенной из спектров и по уд. объемам. В исследованных образцах СК менялась от 20 до 55%. СК **II** увеличивается как при отжиге, так и при холодной вытяжке. На основании измерения величины дихроизма полос, характеризующих аморфные и кристаллические области, сделан вывод, что в растянутых образцах кристаллиты ориентированы лучше, чем аморфные участки. Определено направление момента перехода для полосы 935 *см*$^{-1}$. Рентгенографич. исследование выявляет новый тип упорядоченности, промежуточный между беспорядочной и полностью кристаллической упаковкой макромолекул. При этом цепочки параллельны друг другу на значительных участках своей длины. Такому типу упаковки соответствуют полосы 990 и 720 *см*$^{-1}$. С. Ф.

75141. Интерпретация инфракрасного дихроизма в структурах волокнистых протеинов. Фрейзер (The interpretation of infrared dichroism in fibrous protein structures. Fraser R. D. B.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 9, 1511—1515 (англ.)

Выведено ур-ние, устанавливающее зависимость между направлением момента перехода и величиной отношения дихроичности, и рассмотрено влияние на эту зависимость дихроизма формы, схождения пучка и потерь на отражение. Рассмотрен также вопрос о неопределенности, возникающей при выборе направлений моментов перехода, связанных с главными колебаниями группы — CO·NH—. А. П.

75142. Кристаллизация натурального каучука. IV. Температурная зависимость. Джент Crystallization in natural rubber. IV. Temperature dependence. Gent A. N.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 89, 321—334 (англ.; рез. нем.; франц.)

Дилатометрически исследован процесс кристаллизации невулканизованного НК и его вулканизатов, полученных с помощью перекиси ди-*трет*-бутила. Кинетич. кривые (скорость образования кристаллич. фазы) для тщательно очищ. образцов в первом приближении описываются ур-ниями (Avrami M., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 1103; 1940, **8**, 212; 1941, **9**, 177), выведенными для случая роста сферолитов при статистич. возникновении центров кристаллизации с постоянной скоростью. Классич. термодинамич теория возникновения центров кристаллизации дает удовлетворительное объяснение температурной зависимости скорости кристаллизации в области т-р от —37 до 0°. Оценено значение свободной энергии фазовой границы кристалл — аморфная фаза, $\sigma = 6{,}3$ *эрг/см*^{2}, и энергии активации образования кристаллитов, $\Delta U = 10$ *ккал/моль*. Замедление скорости кристаллизации и уменьшение равновесного для данной т-ры кол-ва кристаллич. фазы в вулканизатах количественно описываются с помощью ф-л, учитывающих падение подвижности элементов цепи макромолекулы и невозможность образования центров кристаллизации в некоторой области вокруг узла. Показано, что в неочищенных каучуках и резинах процесс кристаллизации при т-рах$<0°$ значительно ускорен из-за возникновения центров кристаллизации за счет примесей. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 68541. В. К.

75143. Исследование ориентации в высокополимерах. I. Аморфные полимеры. Липатов Ю. С., Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1075—1081 (рез. англ.)

Определены теплоты растворения и изучена сорбция паров для ориентированных и неориентированных пленок полистирола, поливинилхлорида, полиметилметакрилата, ацетата целлюлозы (последнего также в виде ацетатного шелка). Полученные данные показывают, что в результате ориентации первых трех полимеров плотность упаковки

уменьшается, в то время как при ориентации ацетата целлюлозы плотность упаковки повышается. Различный характер изменений плотности упаковки при ориентации объясняется авторами кинетич. природой процессов перегруппировок молекул при ориентации и их зависимостью от гибкости цепи, величины межмолекулярных сил и условий деформации (соотношения времени растяжения и времени установления равновесия в расположении молекул в ориентированном полимере). Авторы считают, что если условия ориентации благоприятствуют протеканию процессов с большими временами релаксации, то ориентация сопровождается повышением плотности упаковки; при отсутствии таких условий ориентация приводит к разрыхлению упаковки полимера несмотря на имеющее место выпрямление цепей, приводящее в возникновению механич. и структурной анизотропии. Ю. Л.

75144. Термохимические исследования структуры полиамидного волокна. Манкаш Е. К., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 127—130

Показана зависимость теплоты растворения капронового волокна в муравьиной к-те от способа его обработки. Результаты обсуждены с точки зрения изменения числа межмолекулярных связей в волокне. Ю. Л.

75145. Эластическая податливость полиметилметакрилата. Уоткинс (Elastic compliance of polymethyl methacrylate. Watkins J. M.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 4, 419—420 (англ.)

При помощи ротационного вискозиметра, позволяющего производить непрерывное изменение угла сдвига при постоянном напряжении, измерена податливость сдвигу для конц. (35 вес. %) р-ров полиметилметакрилата в дибутилфталате. Образцы характеризовались различной шириной молекулярновесового распределения. Полученные результаты подтверждают зависимость стационарной эластич. податливости от молекулярновесового распределения, даваемую теориями Ферри (РЖХим, 1956, 47178) и Бьюка (РЖХим, 1956, 32670), в предположении, что молекулярновесовое распределение исследованных объектов описывается ф-лой Шульца. Ю. Л.

75146. Термодинамика кристаллизации в высокополимерах: гуттаперча. Манделкерн, Куинн, Робертс (Thermodynamics of crystallization in high polymers: gutta percha. Mandelkern L., Quinn F. A., Jr, Roberts D. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 926—932 (англ.)

Методами рентгеновской диффракции и дилатометрически определены равновесные т-ры плавления T_m^0 двух кристаллич. модификаций гуттаперчи и их смесей с метилолеатом или тетрадеканом. Т-ра плавления низкоплавкой формы (**I**) равна 64°, высокоплавкой формы (**II**) 74°; эти полиморфные формы соответствуют β- и γ-гуттаперче по Фишеру (РЖХим, 1953, 1557). Из понижения т-ры плавления в присутствии р-рителя по ур-нию Флори: $1/T_m - 1/T_m^0 = (R/\Delta H_u)(V_u/V_1)(v_1 - \chi_1 v_1^2)$ (T_m — т-ра плавления смеси полимера с р-рителем, R — газовая константа, ΔH_u — теплота плавления в расчете на повторяющуюся структурную единицу цепи, V_u — ее молярный объем, V_1 и v_1 — молярный объем и объемная доля р-рителя, χ_1 — термодинамич. параметр взаимодействия) вычислено значение ΔH_u для **II** 3070 ± 130 *кал/моль* повторяющихся единиц. Трудности точного определения ΔH_u для **I** позволили только приближенно оценить ΔH_u для **I**, значение которой лежит между 1/2 и 3/4 соответствующего значения для **II**. Стабильность полиморфных форм обсуждена на основе значений соответствующих им свободных энергий плавления в расчете на повторяющуюся единицу. Если за стандартное состояние принять жидкий полимер, то более стабильной будет модификация, имеющая большую свободную энергию плавления Δf_u. Так как $\Delta f_u = \Delta H_u(1 - T/T_m^0)$, условие стабильности **I** будет $\Delta H_u^{I} > \Delta H_u^{II}\{[1 - T/T_m^{0II}]/[1-T]/T_m^{0I}]\}$. Так как $T_m^{0II} > T_m^{0I}$ и $\Delta H_u^{I} < \Delta H_u^{II}$, то менее стабильной формой будет **I**. Теплоты плавления **II** значительно больше, чем теплоты плавления *цис*-полиизопрена и НК(РЖХим, 1956, 4027), что связано с различиями кристаллич. структуры. Энтропия плавления на повторяющуюся единицу для **II** составляет 8,8 *кал/град* и для **I** 7,0 *кал/град*; эти значения также превосходят значения, полученные для НК. Учет изменения энтропии, связанного с увеличением объема при плавлении, не изменяет заметного различия в энтропии плавления НК и гуттаперчи, что указывает на большую гибкость гуттаперчи в жидком состоянии. Изучение кинетики кристаллизации показало, что скорость кристаллизации не зависит от полиморфной формы, образующейся при кристаллизации. Ю. Л.

75147. Приготовление и свойства волокон из смесей полимеров. I. Волокна из полиакрилонитрила и ацетата целлюлозы. II. Волокна из полиакрилонитрила и целлюлозы. Кейтс, Уайт (Preparation and properties of fibers containing mixed polymers. I. Polyacrylonitrile-Cellulose acetate fibers. II. Polyacrylonitrile-cellulose fibers. Cates David M., White Howard J.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 94, 155—195 (англ.; рез. франц., нем.)

Сообщение I. Исследованы свойства смешанных волокон из полиакрилонитрила (**I**) и ацетата целлюлозы (**II**), полученных прядением из р-ра в общем р-рителе (диметилформамиде). Для волокон, растянутых в 4 и 8 раз, исследованы механич. свойства, влагопоглощаемость, электрич. сопротивление, растворимость, плотность, абсорбция красителей и проведено рентгеновское изучение структуры. Сопоставление рентгенограмм от растянутых смешанных волокон с рентгенограммами волокон из **I** и **II** показало, что наблюдаемые картины диффракции соответствуют сумме картин от индивидуальных волокон, хотя для **II** наблюдается бо́льшая ориентация, чем для индивидуального волокна. Авторы полагают, что волокна состоят из смеси агрегатов молекул, которые сами по себе не являются достаточно кристалличными, хотя и дают различимые картины, характерные для волокон из **I** и **II**. Мутность волокон, наблюдаемая при их оптич. исследовании и возрастающая с ростом вытяжки, а также увеличение уд. объемов при вытяжке указывают на негомогенность структуры волокон, т. е. на возникновение при вытяжке пустых пространств внутри волокна. Такие пустоты, как полагают авторы, возникают на границах раздела двух полимеров в смеси и обусловлены различной способностью **I** и **II** к вытяжке. Рентгеновское исследование молекул, набухших в хлороформе и ацетоне, показывает, что **I** образует в волокне непрерывную сетку даже при содержании ~20% всей массы волокна; очевидно также, что каждый полимер образует непрерывную сетку по всему волокну Взаимодействие двух структур волокна определяет способность волокна к набуханию и другие его свойства. При большом содержании в волокне **I** свойства **II** в волокне сильно изменяются.

Сообщение II. Путем гидролиза смешанных волокон из **I** и **II** (часть I) получены смешанные волокна **I** и целлюлозы (**III**) и изучены те же свойства, что и для волокон из **I** и **II** (часть I). Рентгеновское исследование волокон показало, что **III** значительно сильнее ориентирована в смешанном волокне, чем в коммерческой вискозе, но слабее, чем в волокне фортизан. Картина диффракции от смешанных волокон в общих чертах аналогична наблюдавшейся для волокон из **I** и **II**, хотя имеются некоторые незначительные различия, вызванные проведением гидролиза. Механич. свойства волокон из **I** и **III** сравнены со свойствами волокон из **I** и **II**. Показано, что в результате гидролиза уменьшается модуль и разрывное сопротивление волокон и увеличивается разрывное удлинение, хотя на

основании большей кристалличности **III** по сравнению с **II** можно было бы ожидать обратную картину. Ю. Л.

75148. Динамические механические свойства пластифицированного поливинилацетата. Вильямс, Ферри (Dynamic mechanical properties of plasticized polyvinyl acetate. Williams Malcolm L., Ferry John D.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 1, 1—11 (англ.)

Определены вещественная и мнимая части I' и I'' комплексной податливости при т-рах от —11 до +40° и в диапазоне частот от 30 до 4500 *гц* для 50%-ного р-ра поливинилацетата в три-*м*-крезилфосфате. В исследованной области частот и т-р I' меняется от $10^{-0,6}$ до $10^{-9,6}$ и I'' от $10^{-6,3}$ до 10^{-10}. Для возможности получения данных по значениям I' и I'' для 25° в широком диапазоне частот применен метод приведенных переменных (РЖХим, 1956, 47177) и определены значения $\lg a_T$ (a_T выражает изменение времени запаздывания с т-рой) для т-р от —10,8 до +14,8. Фактор приведения a_T вычислен также из определений вязкости установившегося потока в хорошем совпадении со значениями, определенными из динамич. свойств. Показано, что зависимость $\lg I'$ и $\lg I''$ от $\lg \omega a_T$, где ω — круговая частота, близки к найденным для непластифицированного полимера, но тангенс угла потерь I'' I' для пластифицированного полимера имеет более низкий и широкий максимум. По приближенной ф-ле, выведенной ранее (РЖХим, 1956, 43405) на основании данных по I' и I'', вычислены функции распределения релаксации и запаздывания и показано, что мономерный коэфф. трения для пластифицированного полимера снижается по сравнению с чистым полимером в $\sim 10^7$ раз. Полученные данные авторы использовали для нахождения функции распределения времени механич. релаксации при 25°, охватывающей 13,5 порядков времен. Вид функции близок к полученному для концентрированных р-ров полистирола (РЖХим, 1954, 47927. Ю. Л.

75149. Кристалличность и механическое затухание полиэтилена. Хельвеге, Кайзер, Куфаль (Kristallinität und mechanische Dämpfung von Polyäthylen. Hellwege K. H., Kaiser R., Kuphal K.), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 3, 155—156 (нем.)

Определен логарифмич. декремент затухания свободных крутильных колебаний при т-рах от —170 до +110° при частотах 1,25 *гц* ниже —40° и 0,33 *гц* выше 240° для пленок полиэтилена высокого (**I**) и низкого давления (**II**). **II** показывает более широкий максимум в области т-р 50—100°, чем **I**, что связано с большей кристалличностью **II**. Для **I**, растянутого на 300%, наблюдается максимум при т-рах $\sim 0°$; такой максимум отсутствует для нерастянутого **II** и слегка выражен для нерастянутого **I**. Для растянутого **I** отсутствует максимум при высокой т-ре, что авторы связывают с уменьшением степени кристалличности при вытяжке. Ю. Л.

75150. Сравнение распространения продольных волн в стержнях из вязко-упругих материалов. Ли, Моррисон (A comparison of the propagation of longitudinal waves in rods of viscoelastic materials. Lee E. H., Morrison J. A.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 93—110 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрено поведение стержней и вязко-упругого материала, работающих в условиях импульсной нагрузки, приложенной к их осям. Поведение таких стержней может быть описано с помощью моделей, состоящих из различного числа пружин и амортизаторов. Наиболее простая модель состоит из 1 пружины или 1 амортизатора в зависимости от того, соответствует ли данная модель упругому или вязкому материалу. Наиболее сложная модель состоит из 4 элементов (2 пружин и 2 амортизаторов). Исследуя аналитич. зависимости напряжений, возникающих в стержне под воздействием импульсной нагрузки, и скорости распространения волны напряжения как функций времени и координаты стержня, авторы приходят к выводу, что сложная модель, состоящая из 4 элементов, в ряде случаев может быть заменена более простой. Ю. П.

75151. Предельные свойства простых эластомеров. Бьюк (The ultimate properties of simple elastomers. Bueche A. M.), J. Polymer sci., 1956, **19**, № 92, 275—284 (англ.; рез. нем., франц.)

Дан теоретич. анализ разрывных свойств эластомеров в области, где несущественны кристаллизация и вязкое течение. Постулируется критерий разрыва, согласно которому образец рвется, когда увеличение напряжения при удлинении становится равным уменьшению напряжения, вызванному разрывом связей. Увеличение напряжения определяется скоростью деформации ($\partial\alpha / \partial t$) и формой кривой напряжение — деформация, определяемой $\varphi(\alpha)$, где α — кратность растяжения. Предполагается, что разрыв связей описывается ур-нием теории скоростей р-ций со свободной энергией активации, равной $\Delta F^{\ddagger}$ в отсутствии сетки, и добавкой ΔF, связанной с образованием сетки и с деформацией. Энтропийная часть ΔF складывается из энтропий дезориентации цепей и конфигурационных энтропий образования и деформации сетки. Энергетич. часть ΔF есть энергия образования поперечных связей ΔH. Из критерия разрыва следует ур-ние $W_c / RT - Z \ln (\partial\varphi / \varphi\partial\alpha)_c + {}^1/_2 \ln Z - {}^3/_2 \ln (8 / e) = BZ - \Delta H / RT$ и $B = \Delta F^{\ddagger} / RT + \ln (\partial\alpha / \partial t)_c - \ln A$, где $A = kT / h$, Z — число главных связей в цепи, W — работа деформации, а индекс c указывает на разрывное значение. Это ур-ние описывает данные по разрыву полидиметилоксана, вулканизованного быстрыми электронами, с точностью до ошибок эксперимента. Значения $\Delta F^{\ddagger}$, найденные из разрывных испытаний и из данных по релаксации напряжений, приблизительно совпадают. Т. Х.

75152. Наполнение и вулканизация высокомолекулярных веществ, содержащих карбоксильные группы и двойные связи. Павлов С. А., Хромова Н. С., Сообщ. о научн. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 50—52

Изучено влияние различных наполнителей на технологич. свойства пластифицированного этиленгликолем омыленного дивинилакрилонитрильного каучука (**I**), применяемого в качестве гидрофильного пленкообразующего материала для получения искусств. кожи с высокими гигиенич. свойствами. По признакам предельной прочности вулканизатов при растяжении и водостойкости невулканизованных смесей наполнители составляют ряд: окись цинка > каолин > ламповая сажа > мел, а по скорости пластич. течения этих смесей ряд: окись цинка < каолин < ламповая сажа < **I** без наполнителя < мел. В вулканизатах мел, напротив, оказывает усиливающее действие, что, повидимому, объясняется хим. взаимодействием его с карбоксильными группами **I** при вулканизации. При нагревании пластифицированного **I** до 120° в присутствии фосфорной к-ты в качестве катализатора наблюдается р-ция этерификации и происходит структурирование; полученный вулканизат обладает повышенными водостойкостью, способностью к набуханию в сложных эфирах и пониженной щел. емкостью. И. П.

75153. О влиянии малых количеств одного из компонентов на механические свойства сополимера. Малинский Ю. М., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 934—936

Исследованы температурная зависимость деформации и зависимости деформации от времени при постоянных т-ре и усилии для сополимеров стирола с метакриловой к-той и акрилонитрилом при их содержании в сополимере до 10 мол.%. Показано, что введение в макромолекулу по-

листирола небольшого числа полярных звеньев лишь незначительно повышает т-ру стеклования, но заметно замедляет скорость развития деформации. Полученные данные объяснены образованием в пространственной структуре полимера узлов за счет полярных групп, не изменяющих гибкости участков молекулы между узлами, но затрудняющих перемещение больших участков молекул. Ю. Л.

75154. Трение тефлона, скользящего по тефлону. Флом, Порайл (Friction of teflon sliding on teflon. Flom D. G., Porile N. T.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 9, 1088—1092 (англ.)

Показано, что низкий коэфф. трения тефлона по тефлону (0,04—0,1) наблюдается только в случае низких скоростей скольжения (0,01 *см/сек*) и лишь на свежеприготовленных поверхностях. С увеличением скорости скольжения кинетич. коэфф. трения μ_k возрастает и достигает постоянного значения 0,32—0,36 при скоростях 40—70 *см/сек*. Определение μ_k при малых скоростях скольжения после предшествовавшего определению скольжения при высоких скоростях показывает необратимое 2—3-кратное возрастание μ_k, объясняемое локальным нагревом и изменением структуры поверхностей. Исследование влияния т-ры показало резкое увеличение μ_k в области 15,5—17,5° для малых и 16,4—19° для больших скоростей. Влияние т-ры связывается авторами с происходящим в тефлоне при указанных т-рах фазовым переходом. Выше и ниже т-ры перехода μ_k не зависит от т-ры. Ю. Л.

75155. Температурная зависимость деструкции, вызванной механическим напряжением сдвига. Гудман, Бестул (Temperature dependence of mechanical shear degradation. Goodman P., Bestul A. B.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 88, 235—244 (англ.; рез. нем., франц.)

С помощью консистометра Мак-Ки изучалась механич. деструкция (Д) нефракционированного полиизобутилена с начальным средневязкостным мол. в. 1740 000 в 10%-ном р-ре в цетане при т-рах 60 и 80° С и различных скоростях сдвига. Установлено, что в ходе первых 2—6 пропусканий р-ра через капилляр средневязкостный мол. вес уменьшается; при дальнейших же пропусканиях Д практически прекращается. Аналогично зависит от числа пропусканий и усилие, необходимое для поддержания заданной скорости. Предполагается, что Д является следствием конц-ии механич. энергии на небольших участках цепных молекул, чему должна способствовать перепутанность их друг с другом. С повышением т-ры степень Д понижается, что объясняется уменьшением числа межмолекулярных связей. Установлено, что миним. энергия, необходимая для того, чтобы произошла Д, возрастает с увеличением т-ры, что также свидетельствует о преобладающей роли в процессе Д механич. напряжений, а не т-ры, так как в последнем случае следовало бы ожидать прямой зависимости между т-рой и степенью Д. И. П.

75156. О новых идеях в области кинетики полимеризации. Мага (Sur les nouveaux aspects de la cinétique de la polymérisation. Magat Michel), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 535—541 (франц.)

Автор отмечает, что при обрыве реакционных цепей на первичных радикалах зависимость скорости полимеризации от скорости инициирования отклоняется от закона $I^{1/2}$ в сторону меньших значений показателя степени. Анализ собственных и литературных данных по радиационной (γ-лучи) полимеризации стирола и метилметакрилата подтверждает существование этого эффекта. Отклонение от закона $I^{1/2}$ увеличивается при разбавлении стирола толуолом и пропанолом. Х. Б.

75157. Синтез и структура некоторых кристаллических полиуглеводородов, содержащих асимметрические атомы углерода в главной цепи. Натта, Пино, Мацанти (Sintesi e struttura di alcuni poliidrocarburi cristallini contenenti atomi di carbonio asimmetrici nella catena principale. Natta G., Pino P., Mazzanti G.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 12, 927—932 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Кристаллические изотактич. полимеры (ИП) могут быть получены из виниловых мономеров различными путями. ИП получаются из α-олефинов при помощи катализаторов того же типа, которые применяются при полимеризации этилена при низкой т-ре и низком давлении по методу Циглера. Небольшие кол-ва изотактич. полипропилена обнаружены среди продуктов полимеризации пропилена с некоторыми катализаторами на основе металлич. окислов. ИП виниловых эфиров получены с катализаторами на основе BF_3. ИП с высоким мол. весом сохраняют регулярность структуры даже после продолжительной термич. обработки с энергичными катализаторами изомеризации ($AlCl_3$). ИП подвергаются быстрой деполимеризации в р-циях, протекающих по радикальному механизму (окисление в присутствии перекисей, хлорирование элементарным хлором и т. д.); термич. деполимеризация под действием ионных катализаторов протекает гораздо медленнее. Хлорирование ИП приводит к понижению их кристалличности, которая полностью исчезает в случаях полипропилена и полибутилена при введении в полимер свыше 30% хлора. Резюме авторов.

75158. О зависимости между строением и способностью к полимеризации замещенных стиролов. Докукина А. Ф., Котон М. М., Крюкова К. Н., Минеева О. К., Парибок В. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 190—195

Проводилась термич. полимеризация 2-хлор-5-метилстирола (**I**), 4-хлор-3-метилстирола (**II**), 2 бром-5-метилстирола (**III**), 4-бром-3-метилстирола (**IV**), 2,5-, 2,4-, 3,4-диметилстирола (**V**, **VI**, **VII**) соответственно), *м*-метилстирола и стирола (**VIII**) при 80—120° (**I**, **II**, **III**, **IV** синтезированы превращением *о*- и *п*-толуидинов в галогентолуолы с последующим ацетилированием, восстановлением полученных замещ. ацетофенонов в карбинолы и дегидратацией последних). По скорости и степени полимеризации (за исключением **VIII**, образующего более высокомолекулярный полимер, чем его производные), они образуют ряды: **I** > **II** > **III** > **IV** и **V** > **VI** > **VII** > **VIII**. Энергия активации E процесса полимеризации возрастает в этом ряду слева направо (E для **I** равна 13,5, для **VIII** 21,5 *ккал/моль*). Р. М.

75159. Взаимодействие между акрилонитрилом и аморфными углями. Саймонс (Interaction between acrylonitrile and amorphous carbons. Symons M. C. R.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4344—4347 (англ.)

Уголь, полученный нагреванием сахарозы при 400° в высоком вакууме (10^{-4} *мм*), инициирует полимеризацию акрилонитрила при 60°. Уголь из сахара, активированный при 400—550° в струе влажного воздуха не инициирует полимеризацию в темноте и ингибирует фотополимеризацию до тех пор, пока присутствуют следы O_2, после чего начинается интенсивная полимеризация. Способность освобожденных от O_2 углей инициировать полимеризацию в темноте, автор объясняет полициклическим ароматич. строением углей, вследствие чего в них могут присутствовать свободные радикалы. Дезактивация угля влажным воздухом, по мнению автора, происходит в результате образования фенольных и хинонных групп. Е. К.

75160. Фотополимеризация стирола, сенсибилизированная красителями. Части 1, 2, 3. Миияма (色素によるスチレソの光增感重 合に關する硏究. 1,2. 第3報.三山創) 3 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 9, 1013—1018; № 12, 1361—1363 (япон.)

1. При освещении смеси стирола (**I**) и нейтр. красного (**II**) как сенсибилизатора (λ = 4600 A) наблюдается линейная зависимость lg оптич. плотности от времени осве-

щения. Вычисленная из этой зависимости константа скорости (κ) распада **II** не зависит от т-ры (25—42°), что характерно для фотохим. распада.

2. Скорость полимеризации **I**, в присутствии **II** как сенсибилизатора (дилатометрич. метод), пропорциональна корню квадратному из конц-ии **II**. Из рассмотрения механизма р-ции сделано заключение, что полимеризация инициируется активными продуктами или радикалами, образующимися при фоторaспаде **II**, а не путем передачи световой энергии молекулой сенсибилизатора.

3. Исследовалась полимеризация **I**, сенсибилизированная красителями ряда трифенилметана (виктория синяя и др.). Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из конц-ии сенсибилизатора, однако сенсибилизирующие свойства этих красителей слабее, чем **II** (азиновый ряд). В противоположность р-ции сенсибилизированной **II** изменение конц-ии трифенилметановых красителей при освещении не может быть обнаружено спектрофотометрич. измерением оптич. плотности в ходе процесса.

Chem. Abstrs, 1956, **60**, № 8, 5412. М. К.

75161. **Относительные скорости присоединения акриловых мономеров при сополимеризации. Саббьони** (Velocità relativa di addizione di monomeri acrilici nella copolimerizzazione. Sabbioni Franco), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 59—65 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована совместная полимеризация, инициированная перекисью бензоила в р-ре C_6H_6 при 60°, следующих пар мономеров: бутилакрилат — метилакрилат; этилакрилат — метилакрилат; акриловая к-та—метилакрилат, стирол — этилакрилат. Получены следующие значения констант совместной полимеризации r_1 и r_2 (индекс 1 относится к первому мономеру перечисленных пар): $1 \pm 0,05$ и $1 \pm 0,05$; $1 \pm 0,1$ и $1 \pm 0,1$; $2,5 \pm 0,1$ и $0,30 \pm 0,05$; $0,8 \pm 0,1$ и $0,16 \pm 0,03$. Р. М.

75162. **Фотолиз полиметилвинилкетона, образование блочных полимеров. Гилье, Норриш** (Photolysis of polymethyl vinyl ketone: formation of block polymers. Guillet J. F., Norrish R. G. W.), Nature, 1954, **173**, № 4405, 625—627 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 54663. А. П.

75163. **Полимеризация виниловых соединений. II. Влияние соотношения между перекисью бензоила и диметиланилина, используемых в качестве инициаторов, на скорость полимеризации акрилонитрила. Имото, Какиути, Фусэдзаки** (ビニル重合に關する研究. 第 2 報. アクリルニトリルの溶液重合において觸媒としての過酸化ベンゾイルおよびジメチルアニリンの使用比について. 井本稔, 垣内弘, 伏崎芳男), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 736—738 (япон.)

Проводилась полимеризация акрилонитрила при 30—60° в присутствии различных молярных соотношений перекиси бензоила и диметиланилина. При всех т-рах максим. выход полимера при молярном соотношении 1 : 1. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 50998.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 13, 9321. К. J.

75164. **Полимеризация виниловых соединений. III. Полимеризация аценафтилена. Имото, Токемото IV. Влияние диметиланилина на полимеризацию винилхлорида в растворе, инициированную перекисью бензоила. Имото, Оцу, Кимура V. Распад симм-замещенных перекисей бензоила в присутствии диметиланилина. Имото, Тёэ. VI. Полимеризация акрилонитрила в присутствии замещенных перекисей бензоила и диметиланилина. Имото, Такемото** (Vinyl polymerization. III. Polymerization of acenaphthylene. Minoru Imoto, Kiichi Takemoto. IV. Influence of dimethylaniline on solution polymerization of vinyl chloride catalyzed by benzoyl peroxide. Minoru Imoto, Takayuki Otsu, Ko Kimura. V. Decomposition of sym-substituted benzoyl peroxides in the presence of dimethylaniline. Imoto Minoru, Choe Seuckon. VI. Polymerization of acrylonitrile in the presence of substituted benzoyl peroxide and dimethylaniline. Imoto Minoru, Tokemoto Kiichi), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 271—276; № 80, 475—484, 485—501; **18**, № 89, 377—387 (англ.; рез. франц., нем.)

Сообщение III. Исследована полимеризация аценафтилена в р-ре C_6H_6, катализируемая комплексом $BF_3 + (C_2H_5)_2O$ при 20—50° в присутствии воздуха. Р-ция — первого порядка относительно мономера и катализатора. Суммарная энергия активации 12,5 *ккал/моль*. Мол. вес образующихся полимеров, измеренный осмометрич. методом, составляет 125000—195 000. Полимеры растворимы в C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, $CHCl_3$, CCl_4, нерастворимы в $(C_2H_5)_2O$, $(CH_3)_2CO$, C_2H_5OH. При нагревании до 280° полимеры не изменяются.

Сообщение IV. Исследована полимеризация хлористого винила (**I**), инициированная системой: перекись бензоила (**II**) — диметиланилин (**III**) при т-рах 20—60°, в атмосфере N_2, в р-рах тетрагидрофурана, этиленхлорида, диоксана, циклогексана, метилэтилкетона. Скорость полимеризации зависит от природы растворителя и линейно возрастает с увеличением $\sqrt{[III]}$. В присутствии **III** полимеризация прекращается во всех случаях при глубине меньше 20% из-за полного исчерпания **II** и возбуждается при его последующем добавлении в систему. Суммарная энергия активации для полимеризации **I** под влиянием **II** 16 *ккал / моль*, под влиянием (**II** + **III**) 12,5 *ккал / моль*. Степень полимеризации также зависит от р-рителя и в присутствии **III** заметно снижается. Полимеры, очищенные повторным переосаждением из тетрагидрофурана метанолом, не содержит N (анализ по Кьельдалю). Поэтому авторы считают, что полимеризацию инициируют только бензоатные радикалы.

Сообщение V. Исследован распад **II** и ее симметрично замещенных в р-ре C_6H_6 в присутствии **III**, при 5,7—40°. Конц-ия **II** $0,5 \cdot 10^{-2}$—$5,00 \cdot 10^{-2}$ *M*, **III** $0,5$—$20 \cdot 10^{-2}$ *M*. Р-ция имеет первый порядок относительно обоих компонентов. В присутствии **III** электроноотталкивающие заместители в **II** тормозят ее распад, электронопритягивающие — ускоряют. Начальные скорости распада (10^5 *моль / л мин*) в присутствии **III** при конц-иях обоих компонентов $5,0 \cdot 10^{-3}$ *M* и т-ре 5,7° составляют: для перекиси *n*,*n'*-диметоксибензоила 0,7; *n*,*n'*-диметилбензоила 1,9; бензоила 3,1; 3,5,3',5'-тетрабромбензоила 5,0; *n*,*n'*-динитробензоила 6,5; 3,5,3',5'-тетранитробензоила 33,5. Результаты согласуются с правилом Хамметта. Авторы полагают, что взаимодействие перекиси с **III** протекает через нестойкое промежуточное соединение, образующееся в результате координации изолированной электронной пары атома N в **III** с перекисным кислородом. Авторы считают, что в перекисях отталкивание карбонильных атомов O, несущих частичный отрицательный заряд, облегчает распад. Электронопритягивающие заместители в отсутствие **III**, снижая отрицательный заряд кислорода карбонильных групп, уменьшают скорость разрыва перекисной связи; в присутствии же **III** они ускоряют распад перекиси, так как, увеличивая положительный заряд центральных кислородных атомов, облегчают их координацию с изолированной электронной парой атома N в **III**. Обратное влияние оказывают электроноотталкивающие заместители.

Сообщение VI. Начальная скорость (R_0) полимеризации при 40° акрилонитрила (**IV**), инициированная **II** и ее замещенными (заместители: *n*-CH_3O, *n*-CH_3, *m*, *m'*-$(Br)_2$, *n*-NO_2, *m*, *m'* = $(NO_2)_2$), подчиняется ур-нию Хамметта ($\rho = -0,270$). R_0 при инициировании полимеризации **IV** системой: **II** (или ее замещенные) + **III** также согласуется с ур-нием Хамметта, но $\rho > 0$, т. е. влиян не замест

телей на скорость обратное. ρ увеличивается при увеличении молярного отношения **III** к **II**. Установлена зависимость: $R_0 = k$ [**IV**], [**II**]$^{1/2}$ [**III**]$^{1/2}$, где k — константа. Р. М.

75165. Полимеризация виниловых соединений. VII. Влияние загрязнений на скорость полимеризации нитрила акриловой кислоты. Имото, Ямагути (ビニル重合に關する研究．第7報．アクリロニトリルの重合に及ぼ す不純物の影響について．井本稔，山口政明), 工業化學雜誌 Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan Industr. Chem. Sec. 1954, **57**, № 11, 821—823 (япон.)

Добавки H_2O, CH_3COOH, CH_3COH и нитрила янтарной к-ты в кол-вах 0,01—0,3 *моль/л* уменьшают скорость полимеризации нитрила акриловой к-ты, инициированную перекисью бензоила, но не влияют на индукционный период.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 16, 10715. Katsuya Inouye.

75166. Полимеризация виниловых соединений VIII. Кинетика полимеризации стирола, инициированной перекисью бензоила с диметиланилином. Имото, Оцу, Ота (Kinetics of the polymerization of styrene catalyzed by benzoyl peroxide an dimethylaniline. VIII. On vinyl polymerization. Imoto Minoru, Otsu Takayuki, Ota Tadatoshi), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 1, 10—20 (англ.; рез. нем.)

Для начальной скорости полимеризации (R_0) стирола (**I**), найденной экстраполяцией к нулевому времени, при инициировании системой перекись бензоила (**II**) + диметиланилин (**III**) получено ур-ние $R_0 = K$ [**II**]$^{1/2}$ [**III**]$^{1/2}$, где [**II**] и [**III**] — начальные конц-ии **II** и **III**. ([**II**] = 2,06·10^{-2} *моль/л*, отношение [**II**] : [**III**] равно 1—5, т-ра 50° Полимеризация идет с замедлением и останавливается при ~ 10% превращения **I**. Из данных по мол. весам (вискозиметрич. измерения) и кинетике полимеризации и распада **II** в исследуемой системе для эффективности инициирования f получена величина 0,25. Считая f для аминного радикала равной нулю, авторы принимают, что f для радикала C_6H_5COO· равна 0,50; f, вычисленная из результатов определения продуктов р-ции, равна 0,29. Р. М.

75167. Влияние диметиланилина на эффект сверхсопряжения в радикальной полимеризации. Имото, Такемото (Influence of dimethylaniline on the hyperconjugation effect in radical polymerization. Imoto Minoru, Takemoto Kiichi), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 205—207 (англ.)

Добавки диметиланилина (**I**) (0—2,4·10^{-2} *M*) не влияют на начальную скорость полимеризации (R_0) стирола (0,455 *M*) в р-ре C_6H_6, инициированную 2,2′-динитрилом азоизомасляной к-ты (**II**) (2,5·10^{-3} *M*) при 70°, а также на скорость распада **II** в р-ре C_6H_6. При полимеризации *n*-метилстирола в тех же условиях R_0 в присутствии **I** вначале возрастает и, пройдя через максимум при кон-ции **I**, равной ~ 0,5·10^{-2}*M* (R_0 возрастает на ~ 20%), падает ниже своего первоначального значения. Эффект влияния **I** слабее в случае *n*-этилстирола и незначителен в случае *n-трет*-бутилстирола. По мнению авторов, сверхсопряжение двойной связи с алкильными группами усиливается в присутствии **I**. Р. М.

75168. Изучение зависимости между строением эмульгаторов типа алкилароматических сульфокислот и процессом полимеризации непредельных соединений. 3. Влияние анионов на процесс полимеризации. Апухтина Н. П., Лягалова А. М. Коллоид. ж., 1956, **18**, № 1, 3—6

Изучалось влияние KCl и K_2SO_4 на коллоидную растворимость (КР) α-метилстирола (**I**) в водн. р-рах Na-солей *втор*-бутиленбензол- и *втор*-бутилнафталинсульфокислот, а также влияние KCl, K_2SO_4, NaCl, NaF, NaBr, NaJ и Na_2SO_4 на скорость полимеризации (СП) дивинила с **I**. С увеличением конц-ий KCl и K_2SO_4 КР и СП проходят через максимум. Малые конц-ии F^-, Br^- и Cl^- на СП заметно не влияют, J^- сильно ее замедляет. Увеличение конц-ий приводит к уменьшению СП в ряду: $J^- > Br^- > F^- > Cl^- > SO_4^{-2}$. Предполагается, что влияние анионов на КР и СП связано с их сольватацией. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 61748. Т. Г.

75169. К реакции полимеризации изооктенов. Николеску, Сэндулеску, Ионеску (Asupra reacţiei de polimerizare a izooctenelor. Nicolescu I. V., Săndulescu Th., Ionescu Olga), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiint. natur., 1956, № 9, 115—120 (рум.; рез. русс., франц.)

Полимеризация изооктена и тримеров бутенов, полученных при полимеризации олефинов из фракции C_4 термич. крекинга в присутствии H_3PO_4 под действием $AlCl_3$ или H_2SO_4 при 20—60°, протекает, по мнению авторов, по карбониевому механизму наряду с параллельно идущими деполимеризацией и изомеризацией и приводит к смеси олефинов C_{16}—C_{48}. Р. М.

75170. Полимеризация *l*-пропиленоксида. Прайс, Осган, Хьюз, Шамбелан (The polymerization of *l*-propylene oxide. Price Charles C., Osgan Maseh, Hughes Robert E., Shambelan Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 3, 690—691 (англ.)

При встряхивании *l*-пропиленоксида (**I**) с порошкообразным KOH при 25° образуется кристаллич. полимер с выходом 88%. При нагревании эфирного р-ра **I** в присутствии комплекса $FeCl_3$ + **I** при 80° получается смесь аморфного (30%) и кристаллич. (20%) полимеров. Рацемич. мономер в присутствии $FeCl_3$ + **I** также образует смесь аморфного 60(%) и кристаллич. (30%). полимеров. На основании данных рентгенографич. исследования кристаллич. полимеров и данных об их плотности высказано предположение, что звенья этих полимеров имеют *транс*-конфигурацию. Предложен механизм полимеризации **I** в присутствии комплекса $FeCl_3$ + **I**, согласно которому образование кристаллич. полимера происходит на поверхности частиц катализатора. растворенный катализатор образует аморфный полимер. А. П.

75171. Изучение полимеризации ε-капролактама в конденсированной фазе и в растворах. Волохина А. В., Науч.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна, 1955, вып. 2, 129—134

Исследовано равновесие ε-капролактам ⇄ поликапролактам в конденсированной системе и в р-рах α-пиперидина и хинолина при 220, 260 и 300°. Равновесный выход полимера резко снижается в р-рах, содержащих < 40—50% ε-капролактама. Снижение мол. веса полимера в 3—4 раза мало сказывается на соотношении мономер — полимер в равновесии. Мол. вес поли-ε-капролактама определялся потенциометрич. титрованием концевых аминогрупп посредством HCl в тройной смеси фенол-спирт-вода. Полученные результаты автор объясняет предположением, что термодинамич. активность полимера значительно больше единицы и пропорциональна длине макромолекулы. З. С.

75172. Полимеризация капролактама. I. Каталитическое действие 6-аминокапроновой кислоты на полимеризацию капролактама. Ван Бао-жэнь, Ван Ю-хуай, Бао Цзин-шэн (己內醯胺的聚合. I. 6-氨基己酸對己內醯胺聚合反應的催化作用. 王葆 仁, 王有槐, 竇淨生), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 1, 39—48 (кит.; рез. англ.)

Определялось содержание ε-капролактама (**I**), циклич. олигомеров (**II**), поли-ε-капролактама (**III**) и мол. вес **III** в процессе полимеризации **I** при 230° в присутствии 6-аминокапроновой к-ты (**IV**). В начальной стадии полимеризации скорость расхода **I** и образования **III** велика, затем уменьшается. Содержание **II** сохраняется постоянным. Отношение **I**, **II**, и **III** достигает определенного значения

при разном исходном соотношении компонентов. Мол. вес **III** с наибольшей скоростью растет в начале процесса. Мол. вес **III** при малой конц-ии **IV** после некоторого времени превышает мол. вес при большой конц-ии **IV**. **IV** действует как центр роста цепи и инициатор зарождения новых цепей из **I**. При полимеризации протекают конкурирующие р-ции полимеризации, поликонденсации, разрыва цепей и р-ции обмена с участием цепей. В начальной стадии процесса преобладает р-ция полимеризации с последующей конденсацией макромолекул. И. Т.

75173. **К вопросу о каталитической полимеризации ε-капролактама под влиянием щелочного металла. Хейкенс** (Contribution to the alkali catalyzed polymerization of ε-caprolactam. Heikens D.), Makromolek. Chem., 1956, **18-19**, 62—74 (англ.; рез. нем.).

При нагревании ε-капролактама (**I**) с небольшим кол-вом Na при ~ 100° последний медленно растворяется с образованием Na-соли **I**, после чего при 258° наблюдается полимеризация, сопровождающаяся резким повышением вязкости реакционной смеси. Изучалось изменение вязкости в зависимости от времени (методом падающего шарика) и показано, что после достижения максимума вязкость медленно снижается до равновесного значения, наблюдаемого для полимеров, полученных из **I** и небольших кол-в воды. Изменение вязкости объясняется перераспределением цепей с различным мол. весом. В полимерах определялось содержание **I** и циклич. олигомеров (7,7 и 2,7% соответственно). Потенциометрич. титрование р-ров полимера в бензиловом спирте показало, что конечные группы представляют собой карбоксильные и аминогруппы, причем содержание их эквивалентно кол-ву примененного Na. Н. М.

75174. **Кинетика образования полипептидов из *N*-ангидрида *d,l*-фенилаланина. Брейтенбах, Аллингер** (Kinetik der Polypeptidbildung aus *d, l*-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid. Breitenbach J. W., Allinger K.), Monatsh. Chem., 1953, **84**, № 6, 1103—1118 (нем.)

Исследована кинетика выделения CO_2 при образовании полипептидов из N-ангидрида *d, l*-фенилаланина (**I**)в р-ре бензола (**II**) и нитробензола (**III**) в присутствии *n*-хloranилина (**IV**) и N-этилглициндиэтиламида (**V**) при 30 и 50°. Показано, что в системах **II—V** и **III—V** р-ция протекает по 1-му порядку относительно конц-ии **I**; в системе **III — IV** р-ция носит автокаталитич. характер. Во всех случаях кол-во выделяющегося CO_2 не достигает 100% от теоретического; это, по мнению авторов, связано с тем, что часть **I** реагирует без отщепления CO_2. По методу Ван-Слика определено содержание азота в первичных аминогруппах полимеров, полученных в присутствии **V** и показано, что найденные значения во всех случаях выше теоретически рассчитанных (средняя степень полимеризации при расчетах принята равной отношению конц-ий **I** к **V**). Полученные результаты рассмотрены в свете представлений о механизме образования полипептидов из **I** в присутствии аминов (Woodward R. B., Schramm C. H., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1551). А. П.

75175. **О механической деструкции растворенных цепных молекул при столкновении частичек суспендированного твердого вещества. Зонтаг, Енкель** (Über den mechanischen Abbau von gelösten Kettenmolekeln beim Zusammenstoß suspendierter Festkörper (I). Sonntag Franz; Jenckel Ernst), Kolloid-Z., 1954, **135**, № 1, 1—9 (нем.)

Исследована деструкция полиметилметакрилата в р-ре толуола при встряхивании или перемешивании (500—1000 об/мин) р-ра в присутствии кварцевого песка или стеклянного порошка; т-ра 25°. Показано, что скорость деструкции пропорциональна числу и размеру частиц и скорости перемешивания. Конечные продукты деструкции представляют собой низкомолекулярный растворимый полимер и сшитый нерастворимый полимер, прилипший к поверхности частиц. Полученные результаты авторы объясняют чисто механич. воздействием твердых частиц на молекулы полимера. А. П.

75176. **Рекомбинация высокомолекулярных свободных радикалов, образующихся из полиметилметакрилата и полистирола под действием ультразвука. Хенглейн** (Die Kombination von freien makromolekularen Radikalen, die durch Ultraschallabau von Polymethacrylsäuremethylester und von Polystyrol gebildet werden. Henglein Arnim.), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 37—47 (нем.; рез. англ.)

Исследована деструкция полиметилметакрилата (**I**) и полистирола (**II**) в р-ре бензола под действием ультразвука в присутствии и в отсутствие соединений, перехватывающих свободные радикалы (J_2, O_2, дифенилпикрилгидразил). Показано, что в случае **I** 20%, а в случае **II** 40% от общего числа образующихся радикалов дезактивируется в результате реакции рекомбинации. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными, полученными при исследовании полимеризации метилметакрилата и стирола (РЖХим, 1955, 54860), и высказано предположение, что наблюдающееся расхождение связано с образованием при деструкции радикалов двух типов: $\sim CH_2-(R_1R_2)C\cdot$ и $\cdot CH_2 - C(R_1R_2) \sim$, в то время как при полимеризации образуются только радикалы типа $\sim CH_2-(R_1R_2)C\cdot$ ($R_1 = H$ или CH_3, $R_2 = C_6H_5$ или $COOCH_3$). При действии ультразвука на р-ры, содержащие **I** + **II**, рекомбинирует 33% радикалов; в результате рекомбинации в этом случае образуются блочные сополимеры. А. П.

75177. **Механизм изменений, вызываемых в высокополимерах действием радиации. Бевингтон, Чарлсби** (The mechanisms of radiation induced changes in high polymers. Bevington John Cuthbert, Charlesby Arthur), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 408—412 (англ.; рез. нем., франц. итал.)

На основании литературных данных высказано мнение, что деструкция полимеров происходит в том случае, если радикалы, образующиеся при разрыве главной цепи, стабилизуются в результате р-ции диспропорционирования и что для образования поперечных связей необходимо, чтобы в результате одного акта поглощения энергии происходила активация двух соседних полимерных молекул в местах, расположенных очень близко друг к другу. А. П.

75178. **Стабильность и распад полиацетальдегида. I. Гомолитическое разложение полиацетальдегида. Дельзенн, Сметс** (Stabilité et dégradation du polyacétaldéhyde. I. Dégradation homolytique du polyacétaldéhyde. Delzenne G., Smets G.), Makromolek. Chem., 1956, **18-19**, 82—101 (франц.; рез. англ., нем.)

По структуре полиацетальдегид (**I**) представляет собой высший гомолог полиоксиметилена $-(O-CH(CH_3))_n$, однако отличается от него меньшей стабильностью. Распад происходит по боковым группам перекисного характера, для определения которых был использован полярографич. метод. Анализ показал, что на 1000—4000 звеньев ацетальдегида в **I** приходится одна перекисная связь. Для изучения распада **I** применен вискозиметрич. метод в предположении, что $\eta_{уд}/c$ изменяется пропорционально степени полимеризации. Термич. распад подчиняется радикальному механизму, что доказывается инициирующим влиянием **I** при полимеризации винильных соединений, а также возможностью его ингибирования (динитробензол, гидрохинон). Деполимеризация **I**, происходящая вслед за распадом, определена при помощи ИК-спектроскопии и р-ции с динитрофенилгидразином; р-ция 1-го порядка относительно содержания ацетальдегида, энергия активации 18,8 *ккал/моль*. Н. М.

75179. **Термический распад 66-найлона, дальнейшее исследование пиролиза ди-*н*-бутиладипамида. Гуд-**

ман (The thermal degradation of 66 nylon: Further studies on the pyrolysis of di-*n*-butyl adipamide. Goodman Isaac), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 86, 587—590 (англ.)

Изучался состав фракций продуктов пиролиза при 330—350° дибутиладипамида, отогнанных в пределах 50—150° при 0,1 *мм* рт. ст., с помощью УФ- и ИК-спектров поглощения и масс-спектрометрии. Для высококипящих фракций характерно поглощение при 278 *мμ* в УФ-области (наличие N в ароматич. ядре) и 1575 $см^{-1}$ в ИК-области (ароматич. системы), для всех фракций — при 1735 $см^{-1}$ (пятичленные циклич. кетоны); в масс-спектрах особо характерны пики, соответствующие массам 140 и 196 (кетоны общей ф-лы $C_9H_{16}O$ и $C_{13}H_{24}O$). Хим. путем подтверждено присутствие 2-*н*-пропил-3,4,5, 6-*бис*-триметиленпиридина, 2-метил-N-бутилпиррола, 2-*н*-бутилциклопентанона и 2,5-дибутилциклопентанона. В меньших кол-вах среди продуктов пиролиза были N-бутилциклопентиламин, дибутиламин, насыщ. и ненасыщ. углеводороды с пятичленным циклич. скелетом, *н*-валеронитрил и N-бутил-*н*-валерамид. Аналогичные продукты присутствуют и в продуктах пиролиза (в том числе высокомолекулярных) 6,6-найлона (РЖХим, 1956, 65169). Делается вывод, что при распаде замещ. адипамида происходит разрыв каждой связи, соседней с амидной, и в процессах дальнейшего синтеза участвует α-метиленовая группа амидной части; аналогичным образом происходит структурирование в случае 6,6-найлона. Т. Г.

75180. **Кинетика гидролиза целлюлозных волокон. Меллер** (Kinetics of hydrolysis of cellulose fibres. Meller Alexander), Chemistry and Industry, 1956, № 7, 138 (англ.)

Теория кинетики гидролиза целлюлозных волокон, предложенная Стюартом и Уильямсом (РЖХим, 1956, 68569), не соответствует эксперим. данным автора (J. Polymer. Sci, 1949, **4**, 619; РЖХим, 1953, 6312). А. Р.

75181. **Влияние характера и положения функциональных групп в элементарном звене на устойчивость ацетальной связи в молекуле ди- и полисахарида. Роговин З. А., Конкин А. А., Рымашевская Ю. А.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 821—832.

Устойчивость ацетальной связи (АС) в молекулах ди- и полисахаридов к действию к-т и щелочей резко меняется в зависимости от характера и положения функциональных групп в элементарном звене. Для устранения влияния структуры полисахарида при изучении устойчивости АС к действию к-т измерялась скорость гидролиза полисахарида в гетерог. и гомог. средах и скорость распада той же связи в гомог. среде в молекуле соответствующего глюкозида или дисахарида. При гидролизе в щел. среде разработан косвенный метод определения числа АС (РЖХим, 1953, 3103). Целлобионовая к-та (**I**) в сотни раз устойчивее целлобиозы (**II**) в щел. р-ре, в то время как **I** и **II** имеют одинаковую устойчивость в кислом р-ре. Введение карбоксильной группы (КГ) в положения 2 и 3 также повышает устойчивость АС к действию щелочи (Reeves, Industr. and Engng Chem., 1943, **35**, 1281). Скорость кислотного гидролиза целлюлозы и **I** (40% H_2SO_4) не отличается от скорости гидролиза монокарбоксилцеллюлозы (**III**) и монокарбоксилцеллобионовой к-ты, т. е. введение КГ в положение 6 не изменяет устойчивости АС к действию к-т. Устойчивость АС к действию разб. щелочей и горячей воды в продуктах, содержащих КГ в положении 6, резко понижена по сравнению с исходными полисахаридами (при нагревании **III** в воде при 60° в течение 30 час. распадается ~30% общего числа АС). Скорость гидролиза **II** и изопропилглюкозида в кислой среде в 3,5—4 раза меньше, чем скорость гидролиза ксилана и ксилозида. Следовательно, отсутствие спирт. группы снижает устойчивость АС к действию к-т. Изменение положений одной из спирт. групп в элементарном звене изменяет скорость гидролиза в гомог. среде в 4—5 раз и резко влияет на скорость гидролиза в гетерог. среде (галактан гидролизуется в гетерог. среде в 300 раз быстрее, чем **II**), что можно объяснить изменением интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Это положение подтверждается тем, что повышение конц-ии **II** в р-ре с 0,25 до 30% понижает скорость гидролиза более чем в 25 раз. И. Т.

75182. **Сравнительное исследование скорости гидролиза маннана и целлюлозы. Конкин А. А., Яшунская А. Г., Бычкова Е. М.**, Науч-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна, 1955, вып. 2, 3—7

Исследовано влияние строения полисахаридов на устойчивость ацетальной связи к гидролизу. При проведении гидролиза в гомог. среде скорость гидролиза маннана в 2,8 раза больше скорости гидролиза целлюлозы. Для сравнения измерена скорость гидролиза α-метилманнозида и α-метилглюкозида. Среднее значение константы скорости гидролиза α-метилманнозида в 2,14 раза больше соответствующего значения для α-метилглюкозида. Отсюда вытекает, что различное пространственное расположение гидроксильных групп у второго углеродного атома элементарного звена макромолекулы полисахарида в слабой степени влияет на скорость гидролиза. В гетерог. условиях маннан гидролизуется быстрее целлюлозы в 62 раза. Таким образом, для устойчивости ацетильной связи к действию гидролизующих агентов решающее значение имеют структурные особенности строения полисахаридов. С. З.

75183. **Действие растворов едкого натра на целлюлозные волокна, равновесие фиксации едкого натра, мерсеризация. Шеден, Марсодон** (Action des solutions de soude sur les fibres de cellulose — Equilbres de fixation de la soude — Mercerisation. Chédin Jean, Marsaudon Andrée), Makromolek. Chem., 1955, **15**, № 2/3, 115—160 (франц.)

По аналогии с р-цией между водн. р-рами HNO_3 и целлюлозой (Ц) при взаимодействии Ц с водн. р-рами NaOH происходит присоединение гидратированных молекул NaOH. Анализируя продукты р-ции между NaOH, H_2O и Ц при пропитке Ц р-рами NaOH, содержащими нейтр. соль ($NaNO_3$ или NaJ), и меняя степень отжима после пропитки Ц щел. р-рами, авторы показали, что образуются соединения типа целл. — OH... NaOH... (i — 1) H_2O, в которых $i = 7, 5, 4, 3, 5, 2, 1$. Степень гидратации молекул NaOH зависит от конц-ии NaOH в водн. р-ре. С ростом конц-ии NaOH в р-ре (5—20%) величина i уменьшается с 5 до 1,5, а отношение NaOH/Ц растет с 0,2 до 1,0. Предполагается, что максим. гидратация молекул NaOH в р-ре может равняться 6. Доступность внутренних областей природных целлюлозных волокон действию щелочи зависит от конц-ии NaOH в р-ре. В гидратцеллюлозных волокнах все внутренние области доступны действию щелочи при любой конц-ии NaOH в р-ре. Сравнивается взаимодействие Ц с NaOH с взаимодействием производных Ц с активными р-рителями, напр., нитроцеллюлозы с ацетоном. А. П.

75184. **Поливинилсульфокислота как катализатор гидролитических реакций. Керн, Херольд, Шерхаг** (Polyvinylsulfonsäure als Katalysator hydrolytischer Reaktionen. Kern W., Herold W., Scherhag B.), Makromolek. Chem., 1956, **17**, № 3, 231—240 (нем.; рез. англ.)

При полимеризации Na-соли винилсульфокислоты под действием УФ-света получена Na-соль поливинилсульфокислоты. Свободная поливинилсульфокислота (**I**) получена при пропускании водн. р-ра соли через колонку с ионообменной смолой с последующей очисткой электродиализом. **I** является сильной многоосновной поликислотой, приближающейся по силе к H_2SO_4. Константы скорости инверсии сахарозы при 25° в 0,1 н. р-ре **I**, H_2SO_4 и HCl равны соответственно $5,8\cdot10^{-4}$, $5,5\cdot10^{-4}$ и $8,8\cdot10^{-4}$ мин.$^{-1}$ Скорость гидролиза белков в присутствии **I** повышается в 3—5 раз по сравнению с H_2SO_4. Хроматографич. методом пока-

зано, что в присутствии I гидролиз идет до свободных аминокислот, а в присутствии H_2SO_4 — до полипептидов. И. Т.

75185. **Превращение серных связей в вулканизатах при термическом воздействии.** **Тихомирова Н. Н., Кузьминский А. С.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1278—1284

С помощью радиоактивного изотопа S^{35} исследовано влияние различных факторов на структуру серной сетки вулканизатов. В ненаполненном вулканизате на основе технич. Na-бутадиенового каучука с вулканизующей группой (в вес. ч.): сера-6, дифенилгуанидин-1, каучук-100 — в интервале 100—143° в атмосфере N_2 происходит интенсивный обмен между свободной и связанной серой. Исследование серных структур вулканизатов проводилось по методу, предложенному ранее (см. РЖХим, 1955, 22485). Сделаны следующие выводы: 1) независимо от природы ускорителя во всех вулканизатах имеются лабильные, легко поддающиеся разрыву серные связи; 2) кол-во подвижных серных связей определяется природой ускорителя и каучука; 3) чем больше содержание серы в исходном вулканизате, тем больше относительное кол-во лабильно связанной серы. При тепловой обработке вулканизатов происходит перестройка серных структур с образованием новых серных связей, более прочных и имеющих меньшую степень сульфидности. На этом основании сделан вывод о влиянии т-ры вулканизации на свойства серной сетки, образующейся при вулканизации. При повышении т-ры вулканизации уменьшается относительное содержание подвижных серных связей. Сделано предположение о существовании в серных вулканизатах равновесия $S_{связ.} \rightleftarrows S_{своб.}$, которое при тепловой обработке вулканизатов смещается влево. Н. Т.

75186. **Исследование механизма вулканизации каучука с помощью меченой серы.** **Бреслер** (Investigation on the mechanism of vulcanization of rubbers with the help of marked sulphur. Bresler S. E.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl. 923—941 (англ.; рез. итал., франц., нем).

Описан метод исследования кинетики р-ций в твердых полимерах по измерению процесса диффузии в них низкомолекулярного компонента. На основании измерения диффузии S^{35} в каучуке в широком интервале т-р и конц-ий сделан вывод, что свободная сера растворяется и диффундирует в виде молекулы S_8. Показано, что взаимодействие серы (конц-ия до 1%) с каучуком в присутствии тетраметилтиурамдисульфида (I) протекает как р-ция 1-го порядка с энергией активации 23 *ккал/моль*. Установлен бимолекулярный механизм р-ции обмена элементарной серы с I в парафиновом масле и равенство констант этой р-ции и р-ции взаимодействия серы с полимером. Автор считает, что основная стадия в обоих р-циях — образование тетрасульфида при взаимодействии I с S_8 с последующим выделением свободного бирадикала S_2. При кон-циях S до 5% скорость р-ции взаимодействия S с каучуком быстро растет с конц-ией S, что автор объясняет образованием полисульфидных мостиков, предполагая также медленную миграцию последних по механизму «хим. диффузии», происходящую благодаря термич. диссоциации части полисульфидных связей, диффузии свободных молекул S и образованию новых полисульфидных связей. Резюме автора.

75187. **Определение степени сшитости вулканизатов натурального каучука. Часть II.** **Мур, Уотсон** (Determination of dergee of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part II. Moore C. G., Watson W. F.) J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 92, 237—254 (англ.; рез. франц., нем.)

Приготовлены вулканизаты НК методом, позволяющим определить хим. путем число узлов между цепями. Вулканизующим агентом являлась ди-*трет*-бутил-перекись. Рассмотрена схема р-ций, протекающих в каучуке в присутствии перекиси; определение числа узлов производилось на основе анализа продуктов распада перекиси третичного бутанола, ацетона, метана и этана. Анализ продуктов производился методами масс-спектрометрии, ИК-спектров и манометрич. методом. Третичный бутанол и метан образуются в результате отрыва α-метиленового водородного атома от каучука *трет*-бутокси- и метильным радикалами. Число узлов между молекулярными цепями, выраженное через $^1/_2\ M_c$, равно $^1/_2$(число молей *трет*-бутанола + число молей метана). Полученные результаты и литературные данные подтверждают принятую авторами схему протекающих при вулканизации р-ций. Проведено сравнение степеней сшитости, определенных хим. и физ. методами (см. часть I РЖХим, 1956, 68535). Установлено, что физ. методы дают большие значения степени сшитости, причем различия увеличиваются с ростом степени сшитости. Наблюдается линейная зависимость между значениями степени сшитости, определенными двумя методами, причем нулевой степени сшитости, определенной хим. путем, отвечает значение $^1/_2\ M_c = 0{,}3 \cdot 10^{-4}$. Это указывает на то, что взаимные помехи перемещению цепей проявляют себя в каучуке, как дополнительные узлы. С учетом этого эффекта, а также влияния концов цепей, не входящих в сетчатую структуру, установлена зависимость «физической» степени сшитости ($^1/_2 M_{c(физ)}$) от «химической» ($^1/_2 M_{c(хим)}$) вида: $(^1/_2 M_{c(физ)}) = (^1/_2 M_{c(хим)})\ (1 - 2M_{c(хим)} M^{-1}) + 0{,}3\ (1 - 2M_{c(хим)}\ M^{-1}) \times 10^{-4}$, (где M — мол. вес до сшивания). Ю. Л.

75188. **Сополимеризация антрацена с 1,3-бутадиеном.** **Марвел, Андерсон** (Copolymerization of anthracene with 1,3-butadiene. Marvel C. S., Anderson W. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 18, 4600—4601 (англ.)

Из 0,5 *г* антрацена (I), 5 *мл* C_6H_6, 0,025 *г* лаурилмеркаптана, 1 *мл* 3%-ного р-ра K_2SO_5, 17,5 *мл* 2,8%-ного р-ра Na-мыла и 12 *г* жидкого бутадиена (II) выдувают воздухом избыток II, смесь нагревают 11 час. при 50°, полимер осаждают 5 *мл* насыщ. р-ра N-фенил-β-нафтиламина и 5 *мл* 13%-ного р-ра H_2SO_4, насыщ. NaCl. УФ-спектр сополимера указывает на присоединение к I в положения 9,10. Полибутадиен с I не реагирует. Я. К.

75189. **Амфотерные полиэлектролиты. III. Сополимеризация аллиламина и метакриловой кислоты.** **Дракер, Моравец** (Amphoteric polyelectrolytes. III. Copolymerization of allylamine and methacrylic acid. Drucker A., Morawetz H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 346—347 (англ.)

Изучалась зависимость кол-ва N (общего и аминного) в сополимерах аллиламина (I) и метакриловой к-ты (II) от состава исходной смеси и степени ионизации I (α_1) и II (α_2). Полимеризация проводилась при 60° с динитрилом азоизомасляной к-ты в качестве инициатора. При эквимолярном составе исходной смеси и $\alpha_1 = 0{,}5$ общее содержание N минимально, а при $\alpha_1 = 1$ равно 6,91%; при сополимеризации эквимолярных кол-в I и II в нейтр. среде сополимер содержит 15 вес. % лактамных колец; с понижением кислотности или с ростом отношения I к II возрастает разница между общим кол-вом N и кол-вом аминного N, что связывается со сдвигом равновесия аминокислота — лактам. Скорость полимеризации резко падает с увеличением основности среды и при $\alpha_2 < 0{,}2$ полимер не образуется. Часть II см. Alfrey T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 438. Т. Г.

75190. **Эфиры тиоакриловой кислоты, их получение, полимеризация и сополимеризация с винильными соединениями и 1,3-бутадиеном.** **Джейкобс** (Thiolacrylic esters: their preparation, polymerization and copolymerization with vinyl monomers and 1,3-butadiene. Jacobs S. Lawrence. Doct. diss. Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs., 1955, **15**, № 5, 700—701 (англ.)

Изучена полимеризация эфиров тиоакриловой к-ты (**I**) и сополимеризация их с акрилонитрилом, стиролом, трихлорэтиленом, изобутилвиниловым эфиром, малеиновым ангидридом, метиловым эфиром акриловой к-ты, винилацетатом, аллилацетатом, 2-винилпиридином и 1,3-бутадиеном. Установлено, что **I** более реакционноспособны при полимеризации и сополимеризации, чем их кислородные аналоги; полимеры и сополимеры **I** обладают более высокими т-рами размягчения и значительно тверже, чем полимеры и сополимеры эфиров акриловой к-ты. Е. К.

75191. Полимеризация циклического диметилсилоксана. Араки, Осуга (環狀ジメチル・シロキサンの重合・荒木綱男,大須賀清), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 4, 302—307 (япон.)

Исследованы следующие методы полимеризации циклич. диметилсилоксана (октаметил циклотетрасилоксана) (**I**): 1) встряхивание **I** с H_2SO_4 (0,05—1,00% от **I**) при 50 и 90° и с 1—5% NaOH (р-р в CH_3OH) при 100 и 150°; 2) обработка **I** посредством 0,05—0,5% KOH или комплексом KOH + + изопропанол при 150°; 3) обработка **I** посредством 0,3—5,0% $FeCl_3$ при 90—180°; 4) эмульсионная полимеризация в избытке 70%-ной H_2SO_4 при 0°. Полимеризация **I**, полученного разложением продукта гидролиза диметилдихлорсилана, катализируемым NaOH, протекает медленно. Фракционированная перегонка этого продукта приводит к ускорению процесса. Установлено, что методы 4) и 2) благоприятствуют получению полимера с высокой степенью полимеризации, но случай 2) требует более продолжительного времени р-ции (5—10 час.). Исследована зависимость характеристич. вязкости от условий р-ции. Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14369. Katsuya Inoue

75192. Изучение механизма синтеза и полимеризации ненасыщенных четвертичных аммониевых солей. Анджело (Synthetic and polymerization mechanism studies of unsaturated quaternary ammonium salts. Angelo Rudolph John. Doct. diss., Univ. Florida, 1955), Dissert, Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1495—1496 (англ.).

Исследование механизма образования ненасыщ. третичных диаминов типа $(CH_2 = CHCH_2)_2N(CH_2)_n\,N(CH_2CH = = CH_2)_2$ (где $n = 2,3,4,5$ и т. д.) и механизма полимеризации полученных из них четвертичных аммониевых производных. Подчеркнуто большое влияние при синтезе мономеров и при полимеризации р-ции внутримолекулярной циклизации, приводящей в первом случае к образованию гетероциклич. замещ. аминов, во втором — к растворимым ненасыщ. полимерам низкого мол. веса. Е. К.

75193. Ди- и поликетонная конденсация арилалифатических кетонов с формальдегидом. Тиличенко М. Н., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 2, 274—282.

Изучалась способность арилалифатич. кетонов к ди- и поликетонной конденсации с CH_2O. Установлено, что к ди- и поликетонной конденсации способны лишь α-метил- и α-метиленарилкетоны, образующие продукты поликонденсации общей ф-лы: $ArCOCH_2CH_2[CH(COAr)CH_2]_n$-$CH_2COAr$, где $Ar = C_6H_5$ (**I**); $CH_3C_6H_4$(**II**); *n*-BrC_6H_4(**III**); β-нафтил(**IV**); α-фурил(**V**). α-Метин-арилкетоны к такой конденсации неспособны. Наиболее благоприятным для р-ции является 3-кратный избыток кетона; увеличение избытка последнего снижает степень поликонденсации (*n*) до 0. Изучена конденсация ацетофенона, метилацетофенона, *n*-бромацетофенона, β-ацетонафталина и α-ацетофурана, проводившаяся по методике дикетонного уплотнения (Тиличенко М. Н., Астахова Н. К., Докл. АН СССР, 1950, **74**, 951). Выход продуктов поликонденсации 80—90%, янтарного вида смолообразные массы, хорошо растворимые в C_6H_6 (кроме **V**), ацетоне; плохо — в холодном спирте (особенно **IV**), очень мало — в бензине. Р-ры в льняном масле дают водоустойчивые пленки. Перечисляются ф-ла продукта поликонденсации, т. пл. в °C, мол. вес, *n* : **I**, 35—60, 505—507, 1,93; **II** — (мягкое тело), 462—479, 1,30; **III**, 70—96, 705—711, 1,41; **IV**, 70—110, 720—726, 2,04; **V**, 65—69, 505—508, 2,25. При 12-кратном избытке ацетофенона получается метилендиацетофенон, выход 60%, т. пл. 65—67° (из сп.); диоксим, т. пл. 161°. Продукты поликонденсации являются смесью полимергомологов. Показано, что полученные поликетоны легко образуют с реагентами на CO-группу соответствующие функциональные производные только за счет двух конечных кетонных групп. Е. К.

75194. О сульфировании полистирола продуктом присоединения диоксана к серному ангидриду. Зигнер, Демаджистри, Мюллер (Über die Sulfonierung von Polystyrol mit der Anlagerungsverbindung von Schwefeltrioxyd an Dioxan. Signer R., Demagistri A., Müller C.), Makromolek. Chem. 1956, **18-19**, 139—150 (нем.; рез. англ.)

Сульфирование полистирола соединением SO_3 и диоксана в р-ре дихлорэтана гладко идет при т-ре 20—50°. Через несколько минут от начала р-ции наблюдается желатинирование р-ра с последующим синерезисом геля. При нейтр-ции полистиролсульфокислоты посредством NaOH образуются соли, растворимые в полярных р-рителях, а при высокой степени сульфирования (выше 0,45) — растворимые в воде. Na_2SO_4 удаляется путем последовательного пропускания р-ра через колонки с катионо- или анионообменными смолами. УФ-спектры солей полистиролсульфокислоты, подобно спектрам полистирола и бензолсульфокислоты, имеют полосы поглощения в области 2300—2800 Å. И. Т.

75195. Взаимодействие поливинилпирролидона с иодом. Баркин, Франк, Эйрих (The interaction of polyvinylpyrrolidone with iodine. Barkin S., Frank H. P., Eirich F. R.), Ricerca scient., 1955, **25**, Suppl., 844—853 (англ.; рез. итал., франц., нем.)

Взаимодействие поливинилпирролидона мол. в. 1 000 000 с иодом в H_2O исследовалось с применением вискозиметрии, светорассеяния, диализа и спектрофотометрии. Обнаружено значительное изменение формы и размера молекул полимера в результате р-ции с J, найдена температурная зависимость комплексообразования полимера с иодом и установлено влияние на течение р-ции выбора иодирующего агента (J^-, J, J_3^-). Р. М.

75196 Д. Измерения светорассеяния в растворах полистиролов и D, L-фенилаланинполипептидов. Корев (Lichtstreuungsmessungen an Lösungen von Polystyrolen und D, L-Phenylalanin-Polypeptiden. Koref Alfred. Diss. phil., Wien, 1955), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 19, 14 (нем.)

75197 Д. Исследование разрыва каучукоподобных полимеров в высокоэластическом состоянии. Брюханова Л. С. Автореф. дисс. физ. матем. н., Моск. гор. пед. ин-т, М, 1956.

75198 Д. Полимеризация виниловых соединений под действием гамма-излучения. Никитина Т. С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н. -и. физ.-хим. ин-т., М., 1955

75199 Д. Синтез некоторых диеновых соединений из дивинилацетилена и их полимеризация. Акопян А. Е. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ереванск. ун-т, Ереван, 1955

75200 Д. Синтез, полимеризация и сополимеризация 2-винилпиридина и 2-винилхинолина. Сурина О. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т высокомолекул. соединений, АН СССР, Л., 1956

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* и **рефераты.** Физ. св-ва высокополимеров 74477. Механизм полимеризации 74834. Синтезы высокомол. в-в 76530, 76531, 76892. Юбилейный сборник, посвящ. Г. Штаудингеру, 74053

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

75201. **О систематических и случайных ошибках химического анализа. Налимов В. В.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 341—350 (рез. англ.)

Химический анализ является сложным измерительным процессом, принципиально отличающимся от элементарных измерительных процессов, с которыми имеет дело метрология. В хим. анализе, наряду со случайной ошибкой воспроизводимости, имеется еще случайная ошибка, обусловленная особенностями хим. (а иногда и фазового) состава проб. Рассмотрен вопрос о законе распределения этой ошибки. Критически рассмотрены различные способы оценки величины этой ошибки, выяснены условия, при которых эталоны могут применяться для установления доверительных пределов. В. С.

75202. **Аналитическая химия. Применение радиоактивных изотопов. I и II. Исибаси, Исида** (分析化學. 放射性指示作用. I, II. 石橋雅義, 石田考信), 化學, Kагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 7, 5—7; № 10, 7—10 (япон).

Обзор за 1954 г. Библ. 43 назв. А. Б.

75203. **Об осаждаемости оксалата стронция в присутствии посторонних ионов. Бабкин М. П.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 337—340 (рез. англ.)

Определен процент осаждаемости SrC_2O_4 в водн. р-рах различных конц-ий KNO_3, KCl, CH_3COONH_4 и вычислена растворимость SrC_2O_4 в них. Выяснено влияние избытка ионов $C_2O^{2-}{}_4$ на осаждаемость SrC_2O_4 из водн. р-ров KCl и NaCl. Определена растворимость SrC_2O_4 в водн. р-рах KNO_3. В. С.

75204. **Аналитическая химия. Совместное осаждение в результате образования смешанных кристаллов. Исибаси, Исида** (分析化學. 混晶生成による共同沈澱. 石橋雅義, 石田考信), 化學, Kагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 2, 5—8 (япон.)

Обзор за 1953 г. Библ. 8 назв. А. Б.

75205. **Аналитическая химия. Методы объемного анализа. Исибаси** (分析化學. 容量分析法の現況. 石橋雅義), 化學, Kагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 2, 7—9 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 24 назв. А. Б.

75206. **Способ концентрирования следов меди с применением органических реактивов. Чуйко В. Т., Маменко А. У.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 332—336 (рез. англ.)

На примере концентрирования меди из р-ров соли свинца путем частичного осаждения последнего показано, что при применении в качестве реактива 8-оксихинолина медь количественно увлекается в осадок лишь в том случае, когда конц-ия ее достигает известного предела. С понижением конц-ии меди ниже этого предела увеличение ее в осадок быстро уменьшается. Количественное выделение меди из р-ра соли свинца в последнем случае может быть достигнуто путем извлечения осадка несмешивающимся р-рителем. При извлечении следов меди хлороформом в виде диэтилдитиокарбамата из водн. р-ра нитрат свинца предотвращает экстрагирование примесей Bi, Fe, Ni и Co, но не препятствует колич. выделению Cu. Аналогично ведет себя $CdCl_2$ при извлечении меди из р-ра, содержащего примеси Fe. На основании такого рода действия солей свинца и кадмия разработаны методы определения следов Cu в солях свинца, кадмия, никеля и кобальта. В. С.

75207. **Новый метод химического титрования. Вердьер** (A new chemical titration. Verdier E. T.), S. African. J. Sci., 1956, **52**, № 9, 203—206 (англ.)

В предлагаемом варианте ранее описанного (Semerano G., Riccoboni L., Gazz. chim. ital., 1942, **72**, 297—304) метода дифференциальной полярографии полная компенсация полярографич. токов, протекающих в 2 р-рах одинакового состава, не является необходимой. Для определения Cd небольшой объем анализируемого р-ра помещают в обе полярографич. ячейки E_1 и E_2 и добавляют индифферентный электролит, доводя конц-ию NH_4Cl и NH_4OH до 1 *моль/л* и желатины — до 0,02%. В E_1 и E_2 вводят капилляры с одинаковыми характеристиками, соединенные с резервуарами со ртутью, и регулируют высоту одного из них до тех пор, пока будет достигнута компенсация токов в обеих ячейках и гальванометр перестанет отклоняться. Компенсацию выполняют при таком потенциале, когда полярографич. ток достигнет величины диффузионного тока (~0,9 *в* по отношению к насыщ. к. э.). Затем, не меняя положения электрода, заменяют E_1 другой ячейкой, заполненной определенным объемом индифферентного электролита. Сделав отсчет гальванометра, в новую ячейку добавляют определенный объем стандартного р-ра Cd и снова производят отсчет. После нескольких последовательных добавлений стандартного р-ра и измерений показаний гальванометра строят график зависимости отклонения гальванометра от объема введенного стандартного р-ра. При условии введения поправки на изменение объема в ячейке график оказывается прямолинейным и пересекает ось абсцисс при равных конц-иях Cd в известном и анализируемом р-рах. Чтобы элиминировать различие скорости капания Hg из обоих капилляров, измерения повторяют, помещая известный р-р в E_2, неизвестный — в E_1. Точность определения Cd, Mn, Cu и Zn при конц-ии 0,0001—0,02 *моль/л* ~0,5%. Метод можно использовать для определения любых в-в, восстанавливающихся на капельном Hg-электроде. Н. П.

75208. **Капельный метод титрования. Кобяк Г. Г.**, Уч. зап. Молотовск. ун-т, 1955, **9**, № 4, 183—192

Капельный метод титрования, позволяющий производить объемноаналитические определения без применения бюреток, основан на прибавлении к отмеренному объему испытуемой жидкости по каплям титрованного р-ра и на учете числа добавленных капель. Для вычислений пользуются «титром капли» р-ра для данной гидростатич. капиллярной трубочки. Для титрования пользуются 0,1 н. титрованными р-рами; объем капли ~0,02 *мл*; последней капли, вызывающей изменение окраски индикатора, не добавляют и титрование заканчивают, пользуясь той же капиллярной трубочкой и р-ром, разбавленным в 10 раз. Капиллярная трубочка имеет П-образную форму, длина одного колена (с оттянутым капилляром) 5,5 *см*, другого 4 *см*. Длина трубки между изгибами 4,5—5,5 *см*, внутренний диам. ~1 *мм*, диам. капиллярного отверстия ~0,5 *мм*. После заполнения трубочки титрованным р-ром короткое колено вводят в стакан с тем же р-ром; подниманием стакана вызывают вытекание р-ра по каплям. Произведено титрование NaOH 0,1 н. р-ром HCl с дотитровыванием 0,01 н. р-ром. Относительная погрешность капельного титрования 0,41%, погрешность титрования из микробюретки 0,82%. Метод удобен в полевых условиях. Т. Л.

75209. **Цементация некоторых металлов амальгамой цинка. Сперанская Е Ф.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 323—328 (рез. англ.)

Показана возможность применения амальгамы Zn для колич. извлечения Cd и Sb из солянокислых, сернокислых и аммиачных р-ров; Pb — из солянокислых и аммиачных р-ров; Ni — из аммиачных р-ров с последующим образованием амальгамы (исключение — Sb). Установлено, что при эквивалентных соотношениях Zn в амальгаме и Cu^{2+} в р-ре медь не количественно извлекается из р-ров вследствие образования хим. соединений Zn_2Cu и ZnCu. Образованию указанных соединений соответствуют определенные скачки потенциалов. Колич. извлечения Cu^{2+} можно достичь применением амальгамы, содержащей Zn в кол-вах, превышающих содержание Cu^{2+}

в р-ре не менее чем в 3 раза. Измерение потенциалов амальгамы в процессе цементации дает возможность фиксировать наличие хим. соединений цементируемого и цементирующего металла в амальгаме в момент образования, что может служить одним из наиболее эффективных методов исследования амальгам. Выяснено влияние конц-ии фона на скорость процесса цементации и процент полезного использования Zn. В. С.

75210. Ацидиметрический анализ карбоната. Грипенберг (Acidimetric carbonate analysis. Gripenberg Stina), Göteborgs kgl. vetenskaps-och vitterhets-samhäl handl., 1953, **B6**, № 9, 32 pp. (англ.)

Изучен ацидиметрич. метод анализа карбонатов и показано, что погрешность этого метода частично зависит от фиксации H^+ на решетке глины за счет обмена с адсорбированными катионами. Побочные р-ции при титровании устраняют употреблением для растворения пробы 0,2 н. CH_3COOH, кислотность которой уменьшают добавлением 2 н. $Ba(CH_3COO)_2$. Это вызывает увеличение pH среды и Ba^{2+}входит в решетку глины вместо H^+. Титрование осуществляют электрометрич. методом, но титруют не до конечной точки и содержание карбоната определяют по диаграмме зависимости между величиной pH р-ра и кол-вом добавленного р-ра $Ba(OH)_2$ (0,1 н., содержащий 1 *экв/л* $Ba(CH_3OO)_2$). Среднее абс. отклонение от среднего значения 0,2%, среднеквадратичная погрешность ±0,3%. Т. Л.

75211. Потенциометрическое титрование очень слабых кислот. Титрование в этилендиаминовых растворах с применением платиновых электродов. Харлоу, Нобл, Уайлд (Potentiometric titration of very weak acids. Titration in ethylene diamine solution using platinum electrodes. Harlow G. A., Noble C. M., Wyld Garrard E. A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 784—786 (англ.)

Потенциометрическое титрование (ПТ) растворов слабых к-т в 95—100%-ном этилендиамине (**I**) выполняют с использованием Pt- или Sb-индикаторных электродов (ИЭ). Sb-электрод не дает устойчивых показаний. Результаты ПТ с Pt ИЭ зависят от состояния его поверхности. Анодно поляризованный Pt ИЭ при ПТ р-ров слабых к-т в **I** 0,2 н. р-ром KOH в изопропиловом спирте (**II**) чувствительнее стеклянного электрода (СЭ). Кривые ПТ с Pt ИЭ охватывают в 2—3 раза большую область потенциалов, чем в случае титрования с СЭ. Поляризационная обработка состоит в погружении двух Pt-электродов в H_2SO_4 1 : 100 и проведении электролиза током от источника с э. д. с. 3 *в* в течение 1 мин. Для получения воспроизводимых результатов ПТ такую обработку производят перед каждым титрованием. Время от времени можно восстанавливать способность Pt к поляризации погружением в горячую HCl 1 : 1 на 3—4 часа. Чтобы воспроизводимость Pt ИЭ и СЭ была примерно одинаковой, первые нужно выдержать 2—3 мин. в анализируемом р-ре перед началом титрования до установления постоянного значения потенциала. С Pt ИЭ и электродом сравнения из Pt-проволоки можно титровать фенол, резорцин, катехин и его замещенные, 4,4'-изопропилендифенол, фенолсодержащие смолы. В отличие от СЭ, чувствительность Pt ИЭ в присутствии ионов Na в р-ре не уменьшается. Поэтому Pt ИЭ применим для ПТ р-ра салициловой к-ты в **II** 0,2 н. р-ром аминоэтоксида Na в **II**. Н. П.

75212. Потенциометрические дифференциальные кривые титрования. Толстиков В. П., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 373—378

Дифференциальные потенциометрич. кривые титрования описываются общим ур-нием вида $dE/dx = f(x)$, где E — окислительный потенциал; x — кол-во прибавленного реактива. За конечную точку титрования принято считать такую точку, в которой функция dE/dx принимает максим. значение. Математич. анализ показывает, что эта точка не всегда совпадает с эквивалентной точкой. Предложена общая ф-ла, позволяющая вычислять ошибку титрования, возникающую вследствие несовпадения указанных точек. Кроме того, показано, что симметрия дифференциальных кривых определяется соотношением стехиометрич. коэфф. в ур-нии р-ции титрования. В. С.

75213. О потенциометрическом титровании солей трехвалентного железа при помощи NaOH. Саини (Sulla titolazione potenziometrica dei sali ferrici con NaOH. Saini Guido), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1952—1953, **87**, № 1, 326—335 (итал.)

Изучено потенциометрич. титрование $Fe(ClO_4)_3$ в присутствии различных электролитов ($NaClO_4$, Na_2SO_4 и $Ba(ClO_4)_2$) при помощи 0,109 н. NaOH. Ход кривой потенциометрич. титрования зависит от присутствующего электролита и его конц-ии, что, по-видимому, объясняется флокулирующим влиянием, оказываемым добавленной солью на коллоидальные ионы $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)^+_2$, образующиеся в процессе титрования за счет гидролиза соли Fe(3+). Попытки определить произведение растворимости $Fe(OH)_3$ на основании кривой потенциометрич.титрования соли Fe(3+) оказались безуспешными. Т. Л.

75214. Определение эквивалентов нейтрализации титрованием в среде спирта. Элленбоген, Бранд (Determination of neutral equivalents by titration in alcohol. Ellenbogen Eric, Brand Erwin), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2007 (англ.)

Эквиваленты нейтр-ции аминокислот, пептидов и пептидных производных (2—10 μмоля) определены титрованием спирт. 0,01 н. р-ром KOH в среде спирта, в присутствии различных смешанных индикаторов. Наиболее отчетливые конечные точки при титровании карбоксильной группы, групп α-амино HCl·(или HBr, HJ, H_2SO_4; ниже молекула к-ты обозначена X), δ-амино·X, ε-амино·X, имидазол·X, фенольной и сульфогрупп получены при употреблении следующих смешанных индикаторов: 1) 3 *мл* 0,1%-ного р-ра феносафранина в 40%-ном C_2H_5OH + +4 *мл* 0,1%-ного р-ра *м*-крезолового пурпурного в 95%-ном C_2H_5OH; 2) 3 *мл* 0,1%-ного р-ра этил-*бис*-(2,4-динитрофенил)-ацетата (**I**) в CH_3OH + 1 *мл* 0,1%-ного р-ра фенолового красного в 95%-ном C_2H_5OH; 3) 3 *мл* 0,1%-ного р-ра **I** в CH_3OH + 1 *мл* 0,1%-ного р-ра *м*-крезолового пурпурного в 95%-ном C_2H_5OH; 4) смесь 0,1%-ных р-ров *о*-крезолфталеина и аминоазотолуола в 95%-ном C_2H_5OH (1 : 1); 5) смесь 0,1%-ных р-ров тропеолина 000 и *о*-крезолфталеина в 95%-ном C_2H_5OH (1 : 1); 6) смесь 0,1 %-ного р-ра феносафранина в 40%-ном C_2H_5OH и 0,1%-ного р-ра тимолового синего в 95%-ном C_2H_5OH (1 : 1); 7) смесь 0,1%-ного р-ра **I** в CH_3OH и 0,1%-ного р-ра крезолового красного в 95%-ном C_2H_5OH. Наиболее универсальным индикатором является смесь 1. Приведены эквиваленты нейтр-ции 20 органич. соединений, полученные при употреблении индикатора 1. Погрешность от +,1,5 до —0,8%. Т. Л.

75215. Каталитиметрический анализ. III. Определение следов ванадия и меди. Браун (Analiza catalitimetrică. III. Dozarea urmelor de vanadiu şi cupru. Braun T.), Rev. chim., 1955, **6**, № 7, 375—377 (рум.; рез. русс.)

Теоретические обоснования каталитиметрич. анализа изложены ранее (см. РЖХим, 1956, 61785). Для определения следов V к 1 *мл* испытуемого р-ра прибавляют по 1 *мл* 1%-ного р-ра пирокатехина, насыщ. р-ра $KBrO_3$ и 0,1 %-ного р-ра хлоргидрата *п*-фенетидина и разбавляют до 5 *мл*. В присутствии следов V постепенно развивается фиолетовая окраска. Для определения V измеряют время, за которое стрелка гальванометра у фотоколориметра проходит определенное расстояние и которое пропорционально конц-ии катализатора (V). По калибровочной кривой определяют содержание V. Способ позволяет определять 0,002—0,1 γ V. Для определения следов Cu в качестве реактивов употребляют следующие р-ры: 0,03%-ный метола, 2%-ный пиридина и 3%-ный H_2O_2 (+0,05% H_2SO_4). При смешении этих р-ров в присутствии следов Cu развивается интенсивная красная окраска. Определению Cu мешает присутствие тяжелых металлов (Cd). Если предварительно определить

последние обычным макрометодом и при построении кривой пользоваться вместо воды р-рами, содержащими тяжелые металлы в найденном кол-ве, то результаты определения Cu будут вполне удовлетворительны. Метод позволяет определить 0,1—20 γ Cu, погрешность лежит в пределах, допускаемых для обычных микроаналитич. определений. Предложенный метод определения следов V и Cu в такой же степени чувствителен, как спектроскопич. или радиометрич., но отличается большой простотой. Сообщение II см. РЖХим., 1956, 68604. А. А.

75216. К вопросу о применении перйодата калия в качестве титранта. Берка, Зыка (Příspěvek k použití jodistanu draselného jako odměrného činidla. Berka A., Zýka J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 314—316 (чеш.)

Авторы исследовали потенциометрич. путем окисление гидразида изоникотиновой к-ты (**I**), фенилгидразина (**II**), семикарбазида (**III**), тиосемикарбазида (**IV**), цистеина (**V**), аскорбиновой к-ты (**VI**), гидрохинона (**VII**), тиомочевины (**VIII**) и тиозинамина (**IX**) титрованным р-ром KJO_4 (**X**) (0,01 *M*). В среде 9 н. HCl происходит окисление **I**, **II**, **III** и **IV** по ур-нию $JO_4^- + 6e + 8H^+ = J^+ + 4H_2O$. Во взаимодействие вступают 3 моля в-ва с 2 молями **X**. **V** реагирует при тех же условиях по ур-нию $2JO_4^- + 16H^+ + 14e = J_2 + 8H_2O$ (7 молей **V** на 2 моля **X**). Одинаковым способом реагирует также **VI**, но здесь возможно титровать еще до второго скачка: $3J_2 + JO_4^- + 8H^+ = 7J^+ + 4H_2O$. Потребление составляет всего 3 моля **VI** на 1 моль **X**. **VII** окисляется аналогично **VI** в среде 1 н. HCl. **VIII** и **IX** реагируют также в 1 н. HCl при потреблении 1 моля **X** на 8 молей в-ва по ур-нию $JO_4^- + 8H^+ + 8e = J^- + 4H_2O$. Установление [потенциалов длится обычно не более 5 мин. Jiří Horáček

75217. Сульфатоцерат диэтилентетраммония как объемный реактив. I. Метод с однохлористым иодом. Сингх, Сингх (Diethylenetetra—ammonium sulphatocerate as volumetric reagent. I. Iodine monochloride method. Singh Balwant Singh Surjit), Analyt. chim. acta, **1956**, **14**, № 2, 109—111 (англ.; рез. нем., франц.)

Для приготовления $[Ce(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2](SO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (**I**) эквимолекулярные кол-ва $Ce(SO_4)_2$ и $NH_2CH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O$ растворяют соответственно в 2 н. и 4 н. H_2SO_4. Р-ры объединяют, упаривают и оставляют на $\sim$18 час. Образовавшиеся оранжевые кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают C_2H_5OH и высушивают при 60°. **I** применяют в качестве окислителя при объемном определении KJ, соли Мора, As_2O_3, $SnCl_2$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, TlCl, $C_6H_4(OH)_2$ и $K_4[Fe(CN)_6]$. К известному кол-ву определяемого в-ва прибавляют $\sim$ 25 *мл* воды, 50 *мл* конц. HCl, 5 *мл* 0,01 *M* JCl, 5 *мл* $CHCl_3$, смесь охлаждают до 18—20° и титруют стандартным р-ром **I** при встряхивании, пока слой $CHCl_3$ не станет бледно-желтым. Кислотность титруемого р-ра составляет 6 н. по HCl. Ф. Л.

75218. Аналитическая химия. Органические реактивы [в аналитической химии]. Исибаси, Ямамото (分析化學. 有機試藥. 石橋雅義, 山本勇麓), 化學, Kагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 8, 2—4 (япон.)

Обзор за 1954 год. Библ. 17 назв. А. Б.

75219. Эффект утяжеления. Мустафин И. С., Науч. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ун-т. Саратов, 1955, 514—516

Увеличение мол. веса реактива может: 1) совершенно не отражаться на чувствительности его р-ции с данным ионом; 2) сопровождаться некоторым повышением чувствительности; 3) вызывать снижение чувствительности и 4) вызывать ненормальное повышение чувствительности. Отсюда сделан вывод, что чувствительность р-ций определяется не только соотношением мол. весов реактивов и представление об эффекте утяжеления является ограниченным эмпирич. обобщением. Исследованы аналитич. свойства различных замещ. в бензольном кольце N-арил-2-оксинафтохинон-1,4-иминов, производных *п*-диоксибензохинона, нитрозофенолов, ряда N-содержащих гетероциклич. оснований и их N-алкилатов и показано, что в ряду пиридиновых и N-содержащих гетероциклич. оснований чувствительность р-ций с Bi и Sb строго подчиняется эффекту утяжеления; производные *п*-диоксибензохинона и замещенные N-арил-2-оксинафтохинон-1,4-имины не всегда ведут себя в соответствии с эффектом утяжеления; N-алкилаты N-содержащих гетероциклич. оснований эффекту утяжеления не подчиняются и наивысшую чувствительность дает N-метилат пиридина. Т. Л.

75220. Аналитическая химия. Этилендиаминтетрауксусная кислота в полярографии. II. Исибаси, Фудзинага (分析化學. ポーラログラフイーにおける EDTA. II. 石橋雅義, 藤永太一郎), 化學, Kагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 5, 2—4 (япон.)

Обзор за 1954 год. Библ. 21 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 61826. А. Б.

75221. Получение и свойства этиленбисоксипропиламин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты. Джигарджан, Мартелл (The preparation and properties of ethylenebisoxypropylamine-N, N, N′, N′-tetraacetic acid. Jigarjian H., Martell A. E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 90—92 (англ.)

Для получения этиленбисоксипропиламин-N, N, N′, N′-тетрауксусной к-ты (**I**) исходят из этиленбисоксипропиламина, который карбоксиметилируют ранее описанным методом (Smith R. и др., Martell A. E., J. Org. Chem., 1949, 14, 355), несколько модифицированным. **I** умеренно растворима в холодной, но хорошо растворима в горячей воде, не растворима в этаноле, ацетоне и малополярных р-рителях. При нагревании выше 200° она разлагается. Данные анализа **I** и результаты ее потенциометрич. исследования удовлетворительно согласуются с эмпирич. ф-лой $C_{16}H_{28}N_2O_{10}$. **I** содержит 2 сильнокислых (остатки уксусной к-ты) и 2 сильноосновных (третичные аминогруппы) радикала. Каждые 2 группы отщепляют свои протоны почти одновременно. Приближенное значение pK_1 и pK_2 составляет $\sim$ 2, pK_3 и pK_4 — около 10 или несколько выше. При $pH > 5$ **I** (H_4A) образует с Ca^{2+} комплекс согласно ур-нию $H_2A^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaA^{2-} + 2H^+$. CaA^{2} является гексадентатным комплексом с константой устойчивости порядка 10^7; он уступает по устойчивости внутрикомплексному соединению этилендиаминтетрауксусной к-ты, которая образует с Ca пятичленные циклы. Зато он приближается по устойчивости к Ca-комплексу этилендиамин-N,N′-диуксусной-N,N′-дипропионовой к-ты, в котором содержатся 2 шестичленных и 3 пятичленных цикла с ионом Ca^{2+}. Cu^{2+} образует с **I** после добавления 3 молей KOH на 1 моль **I** тридентатный комплекс $CuHA(H_2O)^-$, логарифм константы образования которого > 10. При дальнейшем добавлении щелочи нейтрализуется и второй протон аминогруппы с образованием комплекса CuA^{2-}. Возможные структурные ф-лы комплексных соединений Cu и Ca с **I** приводятся. Н. П.

75222. Хелатометрия. VII. Проблема забуферивания. Применение гексаметилентетрамина (уротропина) и монохлоруксусной кислоты для комплексометрических титрований. Вебер (Chelatometrie. VII. Das Problem der Pufferung. Die Verwendung von Hexamethylentetramin (Urotropin) und von Monochloressigsäure für komplexometrische Titrationen. Wehber Peter), Z. analyt. Chem., 1956, **149**, № 6, 419—432 (нем.)

Использование буферных систем со слабыми комплексообразующими свойствами для связывания ионов H^+ при

титровании комплексонами позволяет значительно расширить область применения этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) и особенно нитрилотриуксусной к-ты (II). Забуферивая анализируемый р-р монохлоруксусной к-той до pH ~ 2, создают благоприятные условия для титрования Fe^{3+} 0,1 *M* р-ром II по хромазуролу S при 50—60°. Cu^{2+} мешает титрованию. При титровании $CuCl_2$ 0,1 *M* р-ром I по мурексиду (III) анализируемый р-р забуферивают до pH 5,5—6,0 смесью из уротропина (IV) + HCl. Чтобы избежать выпадения осадка $Cu(OH)_2$, анализируемый р-р приливают к р-ру 2 *г* IV + 2н. HCl (до pH 5,5—6,0) в 100 *мл* воды с добавкой мурексида, а затем титруют смесь 0,1 *M* р-ром I. Небольшие кол-ва щел.-зем. металлов не мешают титрованию. В присутствии Mn^{2+} в качестве маскирующего комплексообразователя добавляют NH_4F и титруют р-р при 45°. Для титрования $CuCl_2$ по III при pH 5—6 можно также использовать 0,1*M* р-р II. Ca и Mg не мешают титрованию. В присутствии осадков CaF_2, Na_3FeF_6 и $PbSO_4$ получаются заниженные результаты, что автор связывает с адсорбцией. Титрованию забуференных ацетатной смесью р-ров $CuCl_2$ р-ром I по хромазуролу S мешают щел.-зем. металлы и даже большие кол-ва Na^+, K^+, NH_4^+. Мешающее влияние этих ионов устраняется заменой ацетатного буферного р-ра на уротропиновый; в этом случае р-р с pH 6 можно титровать даже 0,1 *M* р-ром II, причем Fe^{3+} связывают в Na_3FeF_6 добавлением NH_4F и NaCl. Забуференный IV + HCl р-р $CuCl_2$ или $CuBr_2$ с pH 5,5 можно титровать 0,1 *M* р-ром II по редокс-индикатору — вариамину синему B (основание). В этом случае к буферному р-ру добавляют сначала индикатор, а потом анализируемый р-р. Щел.-зем. металлы и небольшие кол-ва Mn^{2+}, а также Fe^{3+} и Al^{3+} маскируют NH_4F; Pb^{2+} осаждают в виде сульфата. Zn^{2+} и Cd^{2+} мешают. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 68602. Н. П

75223. Изучение экстракции металлических комплексов. XXII. Образование комплекса тория с 1-нитрозо-2-нафтолом и 2-нитрозо-1-нафтолом. Дюрссен, Дюрссен, Юханссон (Studies on the extraction of metal complexes. XXII. The complex formation of thorium with 1-nitroso-2-naphthol and 2-nitroso-1-naphthol. Dyrssen David, Dyrssen Margareta, Johansson Ebbe), Acta chem, scand., 1956, **10**, № 1, 106—112 (англ.)

Изучена экстракция Th хлороформом и метилизобутилкетоном с использованием 1-нитрозо-2-нафтола и 2-нитрозо-1-нафтола в качестве комплексообразователей. Экстракцию вели при 25° и постоянной конц-ии ClO_4^- (0,1 *M*) в водн. фазе. Средняя величина константы комплексообразования равна $10^{8,50}$ для 1-нитрозо-2-нафтола и $10^{8,30}$ для 2-нитрозо-1-нафтола. Эти величины ниже, чем для 8-оксихинолина, но выше, чем для ацетилацетона. Ч. XXI см. РЖХим, 1956, 68588. Б. Т.

75224. Комплексометрические микротитрования с применением 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола как индикатора. Флашка, Абдине (Complexometric microtitrations using PAN as indicator. Flaschka H., Abdine H.), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 1, 2—3 (англ.)

Для определения Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb или же Ca анализируемый р-р нейтрализуют, подкисляют 1—2 каплями 50%-ной CH_3COOH, разбавляют до 50—100 *мл*, прибавляют 1—2 капли 0,05%-ного р-ра 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в спирте и определенный избыток 0,01 *M* р-ра комплексона III. Желтый р-р титруют 0,01 M р-ром $CuSO_4$ до появления фиолетового окрашивания. Индикаторная ошибка составляет + 0,05 *мл* р-ра $CuSO_4$. Для ее устранения фиолетовый р-р нагревают до кипения и затем титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III до появления желтого окрашивания. После оттитровывания названных металлов в том же р-ре определяют Ca, Mg или Mn. Для этого оттитрованный р-р нейтрализуют, прибавляют 15 *мл* буферного р-ра (13,5 *г* NH_4Cl и 88 *мл* конц. NH_3 разбавляют до 250 *мл*), затем прибавляют определенный избыток титрованного р-ра комплексона III и оттитровывают его 0,01 *M* р-ром $CuSO_4$ при комнатной температуре до появления фиолетового окрашивания. В. С.

75225. Химические индикаторы. II. Константы диссоциации пирокатехинового фиолетового. Рыба, Цифка, Малат, Сук (Chemické indikátory. II. Disociační konstanty pyrokatechinové violeti. Ryba Olen, Čífka Jiří, Malát Miroslav, Suk Václav), Chem. listy, 1955, **49**, № 12, 1786—1791 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 349—355 (нем.; рез. русс.)

Определены константы диссоциации пирокатехинового фиолетового (I) потенциометрич. и колориметрич. методами. Диссоциация I является 4-ступенчатой: $H_4PV \rightleftarrows H^+ + H_3PV^- \rightleftarrows 2H^+ + H_2PV^{2-} \rightleftarrows 3H^+ + HPV^{3-} \rightleftarrows 4H^+ + PV^{4-}$, где PV — 4-основный анион I. В водн. р-ре I атомы H, связанные с группой — SO_3H, практически полностью диссоциированы и поэтому I титруется кондуктометрически или потенциометрически как сильная к-та. Остальные 3 группы OH обладают только слабокислыми свойствами. Нейтр-ция I до 2-й ступени начинается при pH 5,5, до 3-й ступени при pH > 9, причем желтая окраска (ионы H_3PV^-, λ (макс.) 445 *mμ*) переходит в фиолетовую (ионы H_2PV^{2-}, λ (макс.) 590 *mμ*) и красно-фиолетовую (ионы HPV^{3-}, λ (макс.) 560 *mμ*). Нейтр-ция до 4-й ступени не сопровождается изменением окраски. В сильнокислых р-рах (pH < 2,2) I образует окрашенные в красный цвет диполярные ионы H_4PV или катионы H_5PV^+ с острым максимумом поглощения при 550 *mμ*. Положительный заряд ионов H_5PV^+ и отрицательный ионов H_3PV^- доказаны электрофорезом на бумаге ватман № 2 (разность потенциалов 4,5 *в/см*). Константы K_1, K_2 и K_3 определены графически по кривой нейтр-ции, полученной при потенциометрич. титровании I р-ром NaOH. Вследствие легкой окисляемости I в щел. р-рах титруют в атмосфере N_2. K_1 и K_2 вычислены также на основе зависимости экстинкции р-ра I от pH. Найдены: $K_1 = 1{,}50 \cdot 10^{-8}$, $1{,}56 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 1{,}74 \cdot 10^{-10}$, $1{,}58 \cdot 10^{-10}$; $K_3 = 1{,}87 \cdot 10^{-12}$. Результаты исследований показывают, что I ведет себя аналогично другим сульфофталеинам, как амфотерный индикатор. Сообщение I см. Chem. listy, 1952, **46**, 139. Karel Kámen.

75226. Спектрофотометрическая оценка универсальных индикаторов. Чута, Камен (Spektrofotometrické hodnocení universálních indikátorů. Čůta František, Kámen Karel), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 227—231 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 880—885 (нем.; рез. русс.)

Метод спектрофотометрич. оценки универсальных индикаторов (УИ) (Woods J. T., Mellon M. G., J. Phys. Chem., 1941, **45**, 313) применен для оценки УИ, описанного ранее (Čůta F., Kámen K., Chem. listy. 1936. **30**, № 22, 129; Сб. чехосл. хим. работ, 1936, **8**, 395). Измерения выполнены в области 380—740 *mμ* при 20°; отмечено большее число максимумов поглощения у УИ, чем у индикаторов Кольтгоффа (Kolthoff I. M., Pharmac., weekbl., 1929, **66**, 67) и Богена (Bogen E. J. Amer. Med. Assoc., 1927, **89**, 199). Ход кривых светопропускания показывает, что УИ более чувствителен в диапазоне pH 3—6 и 7—10, тогда как индикаторы Кольтгоффа и Богена чувствительны только при pH 10—11. После пересчета максим. относительной пропускаемости УИ таким образом, чтобы при pH 6,0 ее значение было равно 88,5%, получают для относительной пропускаемости следующие значения: для pH 1,2 9,8%, для pH 12,7 14%, для pH 2,6 40% и для pH 10,6 33,5%. Использован также более наглядный способ графич. изображения чувствительности УИ: при помощи кривых зависимости светопропускания от pH при опреде-

ленной длине волны. Крутизна кривой характеризует чувствительность при данной длине волны. В сравнительно узких областях pH, при pH 3,5, 6,0, 8,5 и 10—11, у большинства кривых наблюдается максимум, сопровождаемый небольшой крутизной вблизи вершин кривых, являющихся местами с наименьшей чувствительностью. Аналогичным способом обработанные данные Вудса и Меллона для индикаторов Кольтгоффа и Богена показывают, что оба индикатора чувствительнее всего в области pH 3—5 и 8,5—11. J. Horáček

75227. **Новый индикатор — оксин синий. Лев И. Е.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 359—360 (рез. англ.)

Интервал перехода оксина синего (8-оксо-7-*n*-диэтиламинофенилимино-5,8-дигидрохинолин) находится при pH 3,90—5,0 от ярко оранжевого до синего окрашивания. Солевой и температурный эффекты весьма незначительны. На 100 *мл* титруемого р-ра прибавляют 4—5 капель 0,25%-ного р-ра индикатора в этиловом спирте. Описан синтез индикатора. В. С.

75228. **Новая теория адсорбционных индикаторов. *n*-Этоксихризоидин как адсорбционный индикатор. Пунгор, Шулек** (Neue Theorie der Adsorptionsindicatoren. Das p-Äthoxychrysoidin als Adsorptionsindicator. Pungor E., Schulek E.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 3, 166—178 (нем.)

По представлениям авторов, адсорбция является первичным, но не единственным процессом, обусловливающим индикацию эквивалентной точки (ЭТ) с помощью адсорбционных индикаторов (АИ). Такой АИ, как *n*-этоксихризоидин (I), добавленный перед осаждением AgJ, сильно сорбируется мелкими частицами осадка, образующими рыхлые агрегаты. В отсутствие I образуется крупнозернистый осадок, который лишь незначительно сорбирует I. При образовании AgJ в присутствии I сорбция красителя в ЭТ не меняется скачкообразно. Зато pH при титровании KJ р-ром $AgNO_3$, как и при обратном титровании в присутствии I, в ЭТ меняется скачкообразно. Следовательно, в присутствии избытка ионов Ag^+ или J^-, I, сорбированный осадком AgJ, ведет себя как кислотно-основной индикатор. Его константа диссоциации в ЭТ скачкообразно изменяется. Окислительно-восстановительный потенциал, при котором изменяется окраска I, сорбированного AgJ, зависит от условий образования осадка и варьирует от 0,85 *в* в присутствии избытка ионов Ag^+ до 0,98 *в* в присутствии избытка ионов J^-. Следовательно, индикация ЭТ с помощью АИ основана не только на адсорбции красителя, но и на изменении таких физ.-хим. констант сорбированных АИ, как константа диссоциации, произведение растворимости, окислительно-восстановительный потенциал и т. д. В зависимости от состава среды одна из этих констант обусловливает изменение окраски в ЭТ. Н. П.

75229. **Исследование окислительно-восстановительных реакций объемным методом. VII. Восстановление двойным сульфатом железа (2+) и этилендиамина. Титрование сульфатом церия (4+). Сингх, Сингх** (Volumetric studies in oxidation-reduction reactions. VII. Reduction with ferrous ethylenediamine sulphate ceric sulphate method. Singh Balwant, Singh Sarwan), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 3, 213—216 (англ.; рез. франц., нем.)

Двойной сульфат Fe (2+) и этилендиамина $FeSO_4 \cdot (CH_2NH_3)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (I) применим в качестве восстановителя в кислой среде для косвенного объемного определения $KClO_3$, $KBrO_3$, KJO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_3Fe(CN_6)$, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2 и $Ce(SO_4)_2$. К известному кол-ву каждого соединения добавляют избыток титрованного р-ра I, подкисляют H_2SO_4 до 1—2 н. (для $KClO_3$ и $KBrO_3$ до 4—6 н.). В случае $KClO_3$ нагревают 10 мин. в CO_2 до 80°; при определении $K_3Fe(CN)_6$ добавляют 5 *мл* свежеприготовленного р-ра $FeCl_3$ (1 *г* в 100 *мл*), 20 *мл* 1 н. HCl, 30 *мл* воды и избыток I. Отфильтровывают осадок $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, промывают его водой и подкисляют фильтрат, содержащий избыток I, H_2SO_4. Во всех случаях избыток I оттитровывают р-ром $Ce(SO_4)_2$ в присутствии индикатора ферроина. Погрешность определения от —0,2 до +0,3 *мг*. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 68596. М. П.

75230. **Применение хроматографии в качественном анализе. Стойко Янков**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 355 (рез. англ.)

Описано открытие иона Mn^{2+} в присутствии Cr^{3+} и микроаналитич. открытие Co^{2+} в смеси Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+}. В. С.

75231. **Разделение магния, алюминия, хрома, марганца, железа, никеля и меди ионообменным методом. Рябчиков Д. И., Осипова В. Ф.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 278—285 (рез. англ.)

Отделение Cu от Al осуществляется пропусканием р-ра, содержащего комплексный анион $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ и ион алюминия Al^{3+} через колонку с катионитом КУ-2 в натриевой форме. Можно также пропускать через колонку р-р, содержащий $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и AlO_2^-. Описан метод разделения Cu, Al и Mg. Для отделения Cr от Fe переводят Cr в анион $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, Fe остается в форме катиона. Можно также Fe перевести в пирофосфатный анионный комплекс, причем Cr остается в форме катионов. Аналогичным путем можно отделить Fe от Mn. Для отделения Cr от Mn переводят Cr в роданидный комплекс; Mn остается в форме катионов. Можно также отделить Cr от Ni и разделить тройные и четверные смеси перечисленных металлов. В. С.

75232. **Люминол в качестве реактива для обнаружения пятен при хроматографии на бумаге. Моучка, Паржизек** (Luminol jako detekční činidlo při papírové chromatografii. Moučka V., Pařízek R.), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 312—314 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1356—1359 (рез. нем.)

При хроматографировании пероксидазы на бумаге (Jermyn M. A., Nature, 1952, **169**, 488) для опрыскивания употребляли смесь р-ров 0,5 *г* люминола в 50 *мл* 0,5%-ного р-ра NaOH + 15 *мл* 3%-ной H_2O_2, разбавленную до 100 *мл*, и обнаруживали люминесцирующие зоны. Слабо люминесцирующий р-р реактива применим для обнаружения некоторых катионов после хроматографич. разделения. Fe^{3+} и Bi^{3+} значительно повышают люминесценцию реактива; Hg^{2+} ее полностью подавляет. Некоторые циклофталгидразиды были обнаружены путем опрыскивания смесью 0,14 *г* гемина в 100 *мл* 0,1%-ного р-ра NaOH и после сушки 3%-ной H_2O_2. Хемилюминесценцию наблюдали при конц-ии в-ва 8 $\gamma/см^2$. Václav Holeyšovský

75233. **Ультрамикроалкалиметрия с применением хроматографии на бумаге. Прейс, Эрленмейер** (Papierchromatographische Ultramikro-Alkalimetrie. Prijs B., Erlenmeyer H.), Experientia, 1956, **12**, № 2, 77—78 (нем.; рез. англ.)

Метод определения $\sim 1,5$ γ аминокислот (Wieland Th., Fischer E., Naturwissenshaften, 1948, **35**, 29) использован для идентификации и определения неорганич. ионов. Для определения $\sim 2\ \gamma$ OH^- анализируемый р-р наносят на линию старта и хроматограмму проявляют 1—2,5 часа 0,1—0,01%-ным (в зависимости от содержания основания в интервале от 5 до 20—30 γ) р-ром HCl в 96%-ном C_2H_5OH с добавкой 1% C_6H_6 (1,3—0,13 *мл* 2н. HCl на 100 *мл*). Проявленную хроматограмму опрыскивают р-ром конго красного или изучают в УФ-свете. Площадь пробелов в фронте к-ты на линии старта измеряют планиметром. Параллельно ведут опыт со стандартным р-ром основания. Погрешность определения NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3 \pm 5\%$. Вместо HCl можно применять другие неорганич. к-ты. Т. Л.

75234. Электролиз при контролируемом потенциале. I. Милликулометр и его применение при кулонометрическом определении меди, свинца и кадмия. Масуи, Саё (定電位電解法の研究. 第1報. 計數微量電量計及びその銅, 鉛カドミウムの電量分析への應用. 桝井雅一郎, 佐用博照), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 12, 1515—1519 (япон.; рез. англ.)

Изготовлен опытный милликулометр с блокирующим ВЧ-генератором. При изменении напряжения за счет тока, проходящего через сопротивление в контуре сетки, автоматически изменяется сопротивление в контуре с лампой 6SJ7-GT; частота пропорциональна силе тока. Воспроизводимость результатов ~0,2%. При определении Cu погрешность 1 γ, при анализе смеси Pb и Cd погрешность несколько больше. Т. Л.

75235. О кондуктометрическом методе определения свободных кислот в присутствии солей металлов, склонных к гидролизу. Сообщение I. Об определении свободной серной кислоты в присутствии сульфатов титана (4+), хрома (3+) и железа (3+). Хан, Буров (Über eine konduktometrische Methode zur Bestimmung freier Säuren in Gegenwart von zur Hydrolyse neigenden Metallsalzen. I. Mitteilung. Über die Bestimmung von freier Schwefelsäure in Anwesenheit von Titan (IV)-, Chrom (III)- und Eisen (III)-sulfat. Hahn Harry, Burow Fritz), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 2, 91—98 (нем.)

График кондуктометрич. титрования (КТ) смесей свободных к-т с гидролизующими солями имеет по меньшей мере 2 перелома. Первый отвечает началу гидролиза соли, сопровождающегося освобождением дополнительных H^+-ионов. По достижении полного осаждения гидроокиси металла, входившего в состав соли, график КТ проходит через минимум, после которого электропроводность увеличивается при дальнейшем добавлении щелочи. Эквивалентную точку для оттитровывания свободной к-ты авторы находят по положению абсциссы точки пересечения продолжения прямой, предшествующей первому перелому графика КТ, с прямой, проведенной из точки минимума электропроводности параллельно оси объемов. Определение свободной H_2SO_4 в смесях с сульфатами Ti (4+), Cr^{3+} или Fe^{3+} методом КТ 1 н. р-ром NaOH выполнено с относительной погрешностью не выше ±1%. Точность метода не зависит от кол-ва гидролизующей соли в анализируемом р-ре. Однако для точного определения эквивалентной точки желательно поддерживать оптимальное соотношение конц-ий к-ты и соли. В случае необходимости такое соотношение устанавливают на нужном уровне введением добавок определенного кол-ва той же к-ты. Метод ориентирован на определение свободной H_2SO_4 в Ti- и Fe-содержащих сернокислых продуктах разложения ильменита. Благодаря легкости автоматизации, метод можно использовать для определения свободных к-т в радиоактивных р-рах. Он превосходит по точности ранее описанный кондуктометрич. метод (Perkowitz L. P. и др., Analyt. Chem., 1952, **24**, 1956) и не требует введения комплексообразователей. Н. П.

75236. Исследования полярографического анализа (Часть 20). Об I. F.-дифференциальном полярографе. III. Фудзинага (ポーラログラフによる分析化學的研究. 第20報. I. 示差ポーラログラフ法. III. 藤永太一郎, 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 537—540 (япон.; рез. англ.)

Описана схема дифференциального I. F.-полярографа, в котором используется четырехполюсный двухколенчатый переключатель, управляемый эксцентриком. Переменный ток сглаживают емкостно-индукционным фильтром; дифференциальный ток измеряют с помощью обычного полярографа. Математически показано, что идеальная дифференциальная кривая обратимой полярограммы должна иметь максимум потенциала, равный потенциалу полуволны. Максимум силы тока пропорционален конц-ии восстанавливающегося в-ва. Максимум тока увеличивается с возрастанием разности потенциалов (ΔE), достигая предельного значения, примерно в 7 раз превышающего диффузионный ток обычной обратимой полярографич. волны, но равного диффузионному току для необратимых систем. Дифференциальный полярограф с успехом использован для определения более электроотрицательных ионов в присутствии значительно больших кол-в ионов электроположительных. Выполнены определения Cd в присутствии Cu и Zn в присутствии Cd без удаления мешающих ионов. Н. П.

75237. Количественная осциллографическая полярография с помощью двухлучевого осциллографа. Молнар, Молнарова (Kvantitatívna oscilografická polarografia pomocou dvojkanálového oscilografu. Molnar L., Molnárová K.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 4, 227—234 (словац.; рез. русс., нем.)

Метод осциллографич. полярографии на двухлучевом осциллографе применен для колич. определения в-в с использованием горизонтальной оси титрованием с парой электродов для быстрого и точного измерения потенциала деполяризации, для идентификации при близких осциллограммах, для точного определения следов примесей. Погрешность при колич. анализе 3—5%. Описанный метод требует мало времени; результаты хорошо воспроизводимы. М. П.

75238. Вольтамметрия на твердых электродах. Анодная полярография фенилендиаминов. Паркер, Адамс (Voltammetry at solid electrodes. Anodic polarography of the phenylenediamines. Parker Ronald E., Adams Ralph N.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 828—832 (англ.)

Метод полярографии на вращающемся Pt-электроде (600 об/мин) использован для измерения формальных потенциалов таких лабильных окислительно-восстановительных систем, как диамин — диимин. В качестве катода служит амальгамированный Pb, погруженный в 1 *M* H_2SO_4. Насыщ. каломельный электрод использован как электрод сравнения. Анодная волна окисления *п*-фенилендиамина (**I**) в 1 *M* HCl расчленяется на 2 волны примерно одинаковой высоты, что авторы связывают с первоначальным одноэлектронным окислением **I** до семихинона. *о*-Фенилендиамин (**II**) в 1 *M* HCl ведет себя аналогично **I**, хотя расщепление анодной волны на 2 в случае **II** выражено наименее четко. Расщепление анодной волны установлено и для *м*-изомера в 1 *M* HCl. При полярографировании р-ров **I** и **II** в ацетатно-боратно-фосфатной буферной смеси при pH 1,7—10 получается одна волна с особенно четко выраженным предельным током для **I**. В этом случае сразу протекает двухэлектронный процесс окисления диамина до диимина. Для забуференных р-ров **I** и **II** ур-ние Ильковича выполняется, что дает возможность определять оба диамина при конц-ии 10^{-4} — 10^{-5} *M* с воспроизводимостью 2—3%. За исключением кислых р-ров, в которых наблюдается расщепление анодной волны, величина диффузионного тока **I** и **II** в пределах ±5% не зависит от pH. Колич. определение **I** и **II** в их смесях возможно только при отношении компонентов 1 : 1 и pH 7,7. При других соотношениях возможны только полуколич. определения. По графику зависимости потенциала полуволны от pH вычислены показатели констант диссоциации окисленных и восстановленных форм **I** и **II**. Н. П.

75239. Аналитическая химия. Фотометрическое титрование. Исибаси, Сигэмацу (分析化學. 光度滴定. 石橋推義, 重松恒信), 化學, Kагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 6, 4—6 (япон.)

Обзор за 1954 год. Библ. 23 назв. А. Б.

75240. Первое аналитическое применение «эффективной ширины» линии. Интонти (Prime applicazioni

analitiche della «larghezza effettiva» di una linea. Intonti Roberto), Metallurgia ital., 1956, **48**, Suppl. № 1, 31—34 (итал.; рез. англ., нем., франц.); Rend. Ist. super. sanitá, 1956, **19**, № 6, 449—460 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны результаты предварительных опытов, ставивших своей целью изучение возможности использования «эффективной ширины» спектральных линий для определения интенсивности линий и конц-ии элементов. Опыты вели при постоянном точечном источнике света (Hg-лампа), перемещаемом на определенное расстояние от щели спектрографа Цейсса, Q-24; интенсивности измеряли при помощи электрофотометра. В одинаковых опытных условиях снят ряд спектров на пластинки с двумя типами эмульсий. Зависимость между «эффективной ширинсй» спектральной линии и lg интенсивности выражается прямой при степени почернения ⩾ . Для аналитич. целей использованы электроды из Al-сплава с различными конц-иями Si и Mg; установлено, что зависимость между «эффективной шириной» спектральной линии и конц-ией элемента имеет линейный характер. Т. Л.

75241. Расчеты в спектрографическом анализе, использующем микрообъемы проб. Херунц (Calculations in spectrographic micro-volume analysis. Hurwitz I. K.), Appl. Spectroscopy, 1954, **8**, № 1, 28—34 (англ.)

Описан динамич. спектральный метод; указаны возможности применения предложенной ранее теории (J. Opt. Soc. America, 1952, **42**, 484) при анализе сегрегатов. Метод применим для изучения явлений диффузии в металлах и сплавах. Т. Л.

75242. О целесообразности учета фона непрерывного спектра при определении малых содержаний примесей. Лившиц Д. М., Завод. лаборатория, 1956, **22** № 4, 451—456

При определении малых конц-ий примесей учет фона, вопреки распространенному мнению, не повышает точности анализа и является ненужной операцией. Погрешность определения конц-ии C по обычному ур-нию $\lg R = \lg I_л / I_ф = b \lg C + A$ равна: $d(\lg C) = d(\lg R)/b = \Delta / b$. Без учета фона и при использсвании его в качестве «линии» сравнения ур-ние графика в величинах почернений $\lg(R+1) = \lg(aC^b + 1)$ и график в координатах $\lg(R+1)$ и $\lg C$ будет криволинейным. При замене кривой касательной получают: $\lg(R+1) = b_1 \lg C + A_1$. Погрешность определения ΔS линии + фон и фона $\Delta_1 = d[\lg(R+1)]$, погрешность определения $\lg C$ равна $d(\lg C) = \Delta_1 (R+1)/bR$. Но $\Delta = \Delta_1 (R+1)/R$ и погрешность определения конц-ии с учетом фона равна Δ / b. Поэтому повышение точности анализа достигается не учетом фона, а увеличением числа эталонов для уверенного построения графиков. Г. К.

75243. Отливка образцов чугуна и их подготовка для квантометрического анализа. Паванелли (La colata e la preparazione del provino nell'analisi quantometrica della ghisa. Pavanelli Venceslao), Metallurgia ital., 1956, **48**, suppl. № 1, 40—42, discus. 42 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучены условия анализа проб закаленного чугуна при помощи квантометра и установлено, что вне зависимости от периода охлаждения структура проб закаленного чугуна является одинаковой. Для определения Si в сером и ковком чугуне рекомендуется пользоваться индивидуальными калибровочными кривыми. Описаны изложницы для получения опытных образцов. Т. Л.

75244. Применение спектрального анализа к исследованию парообразной фазы, возникающей при электроискровой обработке металлов. Палатник Л. С., Люличев А. Н., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 4, 839—849

Исследование выполнено на искровой установке для поверхностного упрочнения при емк. 280 μ ф, напряжении 220 в и силе тока 0,5—3 а с применением стилоскопа, среднего кварцевого и стеклянного спектрографов. В основу взято приближенное равенство: $c_а / c_к \approx I_а / I_к$, где c и I — соответственно конц-ии и интенсивности у анода и катода. Термины «анод» и «катод» характеризуют полярность первого колебания разряда. Проверялся критерий взаимодействия и переноса в-ва электродов, предложенный Л. С. Палатником (Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, **15**, 80, 469). Исследованы линии следующих элементов, взятых в качестве электродов при 377 взаимных комбинациях: Be, Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Pb, Bi. Изучено влияние режима и времени обработки, полярности, пористости и формы электродов и эффекта избирательного поглощения на состав парообразной фазы. Исследование подтверждает определяющую роль термич. эффекта в процессах электроискровой обработки. В соответствии с критерием взаимодействия состав пара зависит от физ.-хим. свойств электродов. Режим обработки мало влияет на состав пара. В паре чаще всего преобладает элемент, служащий анодом. Обратное явление наблюдается для легкоокисляющихся элементов. Увеличение пористости электродов и уменьшение их диаметра приводит к более интенсивному испарению материала. Г. К.

75245. Взаимосвязь между интенсивностью флуоресценции за счет рентгеновых лучей и химическим составом. Шерман (The correlation between fluorescent X-ray intensity and chemical composition. Sherman J.), ASTM Spec. Techn. Publ., 1954, № 157, 27—33 (англ.)

Разработан и проверен опытным путем метод градуировки счетчика Гейгера; установлена взаимосвязь между интенсивностью флуоресценции за счет рентгеновых лучей и хим. составом. В связи с полихроматизмом падающего луча аналитич. кривые представляют собой гиперболы, параметры которых зависят от числа компонентов в смеси. Предложены приближенные линейные ур-ния для вычисления конц-ии элементов в смеси для практич. целей. Метод применен для анализа трехкомпонентных смесей (окиси Fe, Cr и Ni). Т. Л.

75246. Исследование металлических материалов методом эмиссионной рентгенографии. Бриссн, Лебхавский, Пфейффер (Examination of metallic materials by X-ray emission spectrography. Brissey R. M., Liebhafsky H. A., Pfeiffer H. G.), ASTM Spec. Technol. Publ., 1954, № 157, 43—56 (англ.)

Описано применение эмиссионной рентгенографии для определения Mo, Ni, Cr, Co и Fe в сложных сплавах и сравнены результаты, полученные методами эмиссионной рентгенографии и эмиссионной спектроскопии. Среднеквадратичная погрешность метода эмиссионной рентгенографии $< 1\%$. Т. Л.

75247. Масс-спектроскопия в промышленности. Дакуэрт (Mass spectroscopy in industry. Duckworth H. E.), Canad. Chem. Process, 1955, **39**, № 11, 119—120, 122—126 (англ.)

Описано применение масс-спектроскопич. метода анализа в пром-сти, в частности для анализа газовых смесей (определение O_2 в азоте, He в воздухе), для определения примесей в полупроводниках и кислорода в органич. в-вах. Обсуждены некоторые типы масс-спектрометров. Т. Л.

75248. Масс-спектрометр для анализа газовых смесей [Схема масс-спектрометра]. Меньшиков М. И., Рыбчинский Р. Е., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 7, 826—829

Сконструирован масс-спектрометр для анализа газовых смесей, отличающийся тем, что в плоскости щели коллектора фокусируется не изображение щели в элек-

троде источника, а некоторая резко ограниченная область ионизации. Для предотвращения попадания вторичных и отразившихся электронов в области ионизации и устранения погрешности в измерении ионизирующего электронного потока, коллектор снабжен отклоняющей пластинкой, имеющей отрицательный заряд относительно коллектора. Электрич. поле между коллектором и отклоняющей пластинкой перекрещивается с магнитным полем, вследствие чего электроны, вошедшие в коллектор через небольшое отверстие, отклоняются в направлении, перпендикулярном электрич. полю, и попадают на дно коллектора сбоку от отверстия. Вторичные и отраженные электроны еще больше отклоняются в том же направлении и не могут выйти из коллектора. Разрешающая способность масс-спектрометра >30. Т. Л.

75249. **Метод молекулярной спектроскопии и его применение при анализе нефтепродуктов. Ландсберг, Сущинский** (Die Methode der Molekularspektroskopie und deren Anwendung für die Analyse der Erdölerzeugnisse. Landsberg G., Suschtschinsky M.), Exptl. Techn. Phys., 1955, **3**, Sonderheft, 106—114 (нем.)

Доклад, сделанный на конференции Физ. общества в ГДР в октябре 1955 г. в Веймаре, посвящен обсуждению метода молекулярной спектроскопии и обсуждению результатов, полученных при использовании указанного метода для определения парафинов, циклопентана и циклогексана и их производных и ароматич. соединений в нефтепродуктах. Т. Л.

75250. **Определение следов элементов при помощи активации нейтронами. Моррисон** (Neutron activation analysis for trace elements. Morrison George H.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 2, 71—75 (англ.)

Изложение основ и примеры применения радиоактивационного анализа. Указаны возможности метода. А. Б.

75251. **Некоторые аналитические применения измерений способности к рассеянному отражению. Фишер, Вратный** (Some analytical applications of diffuse reflectance measurements. Fischer Robert B., Vrátný Frederick), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 6, 588—593 (англ.; рез. нем., франц.)

При употреблении спектрофотометра Бекмана со спец. приставкой для измерения способности к рассеянному отражению можно изучить спектральные свойства непрозрачных материалов. Рассеянные лучи улавливаются кольцеобразным эллипсоидальным зеркалом и отражаются на фотоэлемент. Данный способ применен для изучения окрашенных материалов, адсорбированных на полосках фильтровальной бумаги, и порошкообразных твердых в-в. При изучении окрашенных материалов, адсорбированных на бумаге, для сравнения применяют диск бумаги. Для некоторых в-в (напр., для малахитового зеленого) спектры светопропускания и отражения почти совпадают, для других (аммиакат Cu) — отличаются. Сорт бумаги оказывает существенное влияние на отражательную способность; рекомендуется пользоваться высокопористой бумагой ватман № 2. Продолжительность выдержки бумаги в р-ре окрашенного материала не имеет значения. Изучена отражательная способность аммиаката Cu (рабочий интервал конц-ий 12—100 *г/л* Cu), роданида Fe (интервал конц-ий 0,003—0,2 *г/л*), малахитового зеленого (интервал конц-ий 0,008—0,4 *г/л* при 620 *мμ* и 0,06—1 *г/л* при 420 *мμ*) и конго красного (интервал конц-ий 0,006—0,25 *г/л*). Кривые зависимости 100-% *R* (где *R* — отражательная способность) от логарифма конц-ии (в *г/л*) в основном являются прямолинейными. При изучении отражательной способности порошков, последние смешивают с $MgCO_3$ и спрессовывают; для сравнения употребляют таблетку $MgCO_3$. Зависимость между 100-% *R* (ординат) и логарифмом конц-ии в-ва в смеси $MgCO_3$ (в %) (абсцисса) для конго красного, нафтолового желтого S и Fe_2O_3 в интервале абсцисс 0,5—2 выражается прямыми. Т. Л.

75252. **Определение водорода в жидкостях и суспензиях методом измерения ядерного магнитного поглощения. Шоу, Элскен** (Determination of hydrogen in liquids and suspensions by nuclear magnetic absorption. Shaw T. M., Elsken R. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1983—1985 (англ.)

Изучена применимость метода модуляции поглощения магнитного резонанса для определения водорода в различных жидкостях и водн. суспензиях крахмала, содержащих 1,1—6,7·10^{22} атомов H на 1 *мл* водн. фазы. Период термич. релаксации T_1 менялся в интервале 0,3—3,7 сек. Влияние T_1 на результаты измерений за счет Вч-насыщения устраняли экстраполяции к нулевой частоте магнитного поля при интенсивности радиочастот в интервале 10^{-4} — 10^{-3} *гс*. Погрешность измерений составляла ~ 2%. Метод магнитного поглощения применен для определения влагосодержания биологич. тканей. Т. Л.

75253. **Прием для получения раствора дифениламинсульфоната. Эренрейх** (Expedient for preparation of diphenylamine sulfonate solution. Ehrenreich W. J.), Chemist Analyst, 1956, **45**, № 1, 24 (англ.)

Из-за своей гидрофобности дифениламинсульфонат бария (**I**) в сухом состоянии растворяется с трудом. Для приготовления водн. р-ра к порошкообразному **I** добавляют несколько капель такого увлажняющего агента, как аэрозоль (соль сульфоянтарной к-ты). В результате **I** сразу растворяется в воде с образованием довольно устойчивого р-ра. 0,3%-ный р-р **I** применяют в анализе портландского цемента как индикатор конца титрования Fe^{2+} бихроматом. Н. П.

75254. **Тонкая очистка газов от кислорода. Конторович Л. М., Рапопорт Ф. М.**, Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1952 (1953), № 1, 202—204

Для очистки газов от O_2 применена Cu, осажденная на силикагеле. 250 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 2 *л* воды, добавляют 250 *г* силикагеля (размер зерен 1,5—2 *мм*), нагревают до 60°, смешивают с р-ром 200 *г* NaOH в 0,5 *л* воды (60°) и выдерживают 10 мин. при 60°. Смесь выливают в 10 *л* воды, осадок промывают, отсасывают, сушат и формуют шарики диам. 3—4 *мм*, которые нагревают при 180° несколько часов. Препарат загружают в колонку и пропускают H_2 при 200° до восстановления Cu (2+) в металлич. Cu. Колонку сначала продувают очищаемым газом, затем нагревают до 200° и продолжают пропускать газ. При употреблении колонки диам. 35 *мм*, длиной 600 *мм*, описанный препарат пригоден для очистки ~ 900 *л* газа с конц-ией O_2 ~1%. Препарат применен для очистки азота и водорода от O_2. Содержание O_2 в выходящем газе < 0,001%. Т. Л.

См. также: Полярография 74538, 74545, 74546. Хроматография 74578, 74580; 21704Бх. Др. вопр. 21716Бх, 21723Бх, 21726Бх, 21727Бх, 21729Бх, 21730Бх, 21738Бх, 21762Бх, 21764Бх, 21769Бх, 21771Бх, 21773Бх. Новый журнал 74068

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

75255. **Об одновременном открытии натрия и калия. Мерлан, Ромен** (Sur la recherche simultanée du sodium et du potassium. Merland R., Romain P.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **93**, № 1, 25—30 (франц.)

Для открытия Na и K в отсутствие Li к 2 *мл* анализируемого р-ра добавляют NH_4OH до щел. р-ции по лакмусу и 1—2 *мл* 5%-ного р-ра $BaCl_2$. Кипятят, филь-

труют, к фильтрату прибавляют щепотку $(NH_4)_2CO_3$, вновь кипятят, фильтруют (фильтрат А); к 2 *мл* фильтрата А прибавляют NaBrO до слабо-желтой окраски, CH_3COOH до отчетливо кислой р-ции и 2 капли H_2O_2 для обесцвечивания р-ра. В присутствии К добавление равного объема р-ра $Na_3Co(NO_2)_6$ вызывает образование желтого осадка. В отсутствие К к фильтрату А прибавляют CH_3COOH до кислой р-ции; к 10 каплям р-ра цинкуранилацетата добавляют 3 капли кислого фильтрата; в присутствии Na в свете лампы Вуда заметен микрокристаллич. осадок. В присутствии К к фильтрату А добавляют $HClO_4$ до кислой р-ции, фильтруют, добавляют к фильтрату NH_4OH и далее ведут анализ, как описано выше. В присутствии Li его предварительно отделяют осаждением в форме фосфата. Для удаления PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} их осаждают в форме $BaHPO_4$ и $BaHAsO_4$. Т. Л.

75256. **Определение калия и натрия в питьевой воде при помощи пламенного фотометра. Молт, Тио Лионг Хьен** (De bepaling van kalium en natrium in drinkwater met behulp van de vlamfotometer. Molt E. L., Tio Liong Hien), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 18, 313—316 (голл.)

Изучена применимость пламенного фотометра для определения К и Na в питьевой воде и сделан вывод, что непосредственное измерение эмиссии К и Na ведет к чрезмерно высоким погрешностям. Рекомендуется для определения К добавлять на 1 *л* анализируемой воды 200 *мг* Na^+ и 300 *мг* Ca^+, а для определения Na добавлять 100 *мг* K^+. Описанный метод достаточно точен. Т. Л.

75257. **Об определении обмениваемых катионов в почвах, в частности в почвах Сардинии. Часть I. Сравнение современных методов определения натрия и калия. Джованнини** (Sulla determinazione dei cationi scambiabili nei terreni con particolare riguardo ai terreni della Surdegna. Nota I. Studii comparativi sui metodi piú correnti moderni di dosaggio del sodio e potassio Giovannini Erminio), Studi sassaresi, 1953, Sez. 3, 1, 113—122 (итал.)

При использовании методов, основанных на экстракции почвы, для определения Na установлено, что результаты частично зависят от типа и конц-ии применяемого р-ра (1 н. CH_3COOH, 0,5 н. CH_3COOH, 1 н. CH_3COONH_4); в случае известковых почв, результаты, полученные при экстракции CH_3COOH, как правило, выше полученных при экстракции р-ром CH_3COONH_4. При проверке методов экстракции К установлена удовлетворительная сходимость результатов при употреблении реактива Краусса (Krauss, Die Gartenbau wissenschaft, 1934, 8) и р-ра CH_3COONH_4. Для экстракции рекомендуется пользоваться 1 н. CH_3COONH_4. Как для определения Na, так и для определения К в экстрактах рекомендуется пользоваться пламеннофотометрич. методом. Подтверждена взаимосвязь между содержанием щел. металлов в почве и pH вытяжки. Т. Л.

75258. **Спектрофотометрическое определение меди в железе и стали.—** (The absorptiometric determination of copper in iron and steel.—), J. Iron and Steel Inst., 1956, **182**, № 3, 301—303 (англ.)

Изучены методы определения Cu при помощи диэтилдитиокарбамата и дихинолила (**I**). Метод с **I** рекомендован в качестве стандартного для определения Cu в железе и стали. Навеску 0,5 *г* растворяют в 10 *мл* смеси H_3PO_4-H_2SO_4 (15/15%) и обрабатывают 2 *мл* HNO_3. Выпаривают, охлаждают, разбавляют ~ 30 *мл* воды, нагревают до растворения растворимых солей, охлаждают и разбавляют до 50 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра добавляют 1 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и нагревают 5 мин. на паровой бане; охлаждают до < 20°, добавляют 10 *мл* р-ра цитрата аммония (500 *г* лимонной к-ты растворяют в ~ 200 *мл* воды, добавляют 500 *мл* NH_4OH, уд. в. 0,880 и разбавляют до 1 *л*) и встряхивают с 10 *мл* р-ра **I** (0,05 *г* в 100 *мл* $C_5H_{11}OH$) 1 мин. Органич. слой фильтруют и фотометрируют с фильтром Илфорд Н503 в фотомере Хильгера, в 1 *см* кювете, употребляя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта с чистым Fe. При 0,1% Cu воспроизводимость результатов ± 0,01%, при 1% Cu ± 0,03%. Т. Л.

75259. **Содержание меди в галеновых препаратах. I. Дитиокарбаматный метод и его применение для определения меди в галеновых препаратах. Скоу** (Kobberindholdet i galenica. I. Dithiokarbamatmetodens grundlag og dens anvendelighed til bestemmelse af kobber i galenica. Schou Svend Aage), Dansk tidsskr. farmaci, 1955, **29**, № 9, 202—213 (дат.; рез. англ.)

Обсуждены основы дитиокарбаматного метода определения небольших кол-в Cu и применимость этого метода для анализа лекарственного сырья и галеновых препаратов. При 436 *мμ*, при ⩽ 50 γ Cu в 50 *мл* р-ра закон Бера выполняется. Показано, что комплексное соединение Cu, в отсутствие света, в р-ре CCl_4 является весьма устойчивым, в связи с чем рекомендуется пользоваться рядом эталоном (р-ры комплекса в CCl_4) для ориентировочных опытов. В отсутствие света, в герметически закрытых стеклянных контейнерах эталоны пригодны в течение 1 месяца. По прошествии 6 недель наблюдается незначительное изменение максимума поглощения, которое практич. значения не имеет. Т. Л.

75260. **Салициламидоксим как аналитический реактив. Часть II. Весовое определение и отделение меди и никеля от других металлов. Бандьопадхаяй, Рай** (Salicylamidoxime as an analytical reagent. Part II. Gravimetric estimation of copper and nickel and their separation from other metals. Bandyopadhayay Debabrata, Rây Priyadaranjan), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 65—72 (англ.)

Салициламидоксим (**I**) применяют для весового определения Cu (6—100 *мг*) при pH 4—4,5 и Ni (6—77 *мг*) при pH 7,0—7,5 в форме $M(C_7H_7O_2N_2)$ (M = Cu или Ni). Определенный объем р-ра Cu или Ni нейтрализуют NH_4OH и слегка подкисляют HCl, разбавляют до ~ 100 *мл*, нагревают на водяной бане и осаждают избытком I (3,5 — 4 *мл* 1%-ного р-ра в горячей воде или разбавл. HCl на каждые 5 *мг* Cu). Смесь нагревают на водяной бане 5—10 мин., фильтруют, осадок сушат ⩾ 1 часа при 110° и взвешивают. Описанным методом Cu отделяют от Cd и Zn, в отсутствие Cl^- и SO_4^{2-} от Co, Mn и Pb, от Hg, Sb и Bi — разбавлением до ~ 200 *мл* и увеличением кол-ва **I**, от Fe — добавлением к анализируемому р-ру винной к-ты и избытка **I** (8—9 *мл* на 5 *мг* Fe). При совместном присутствии Cu и Ni р-р нейтрализуют разб. NH_4OH, добавляют 6 *мл* 6 н. CH_3COOH и 10 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COONa. В разб. до ~ 100 *мл* горячем р-ре определяют Cu, а в фильтрате Ni, как описано выше. Для отделения Ni от Zn р-р обрабатывают 4 *г* NH_4Cl, разбавляют до 200 *мл*, добавляют к горячему р-ру **I** и осаждают Ni разб. р-ром NH_4OH (по каплям) до pH 7—7,5. Часть I см. РЖХим, 1956, 65185. Л. А.

75261. **Открытие катионов серебра, свинца и ртути хроматографическим методом. Шалварев К.** (Откриване на сребърни, оловни и живачни катиони по утаечния хроматографски метод. Шалварев Кр.), Техника (Бълг.), 1956, **5**, № 2, 37—38 (болг.)

Описан метод открытия Ag^+, Pb^{2+} и Hg^{2+} хроматографией на колонке силикагеля (длина 10 *см*, внутренний диам. 4 *мм*) с размером частиц 0,09 *мм*. Через адсорбент пропускают 3 капли смеси Ag^+, Pb^{2+} и Hg^{2+} с конц-ией 0,01 н. (pH 1), а затем 3 капли 0,01 н. р-ра KJ. Образуются светло-желтая зона AgJ, желтая зона

PbJ_2 и оранжево-красная зона HgJ_2. При анализе трехкомпонентной смеси открываемый минимум (в *г-экв/л*) для Ag соответствует 0,0092 AgJ, для Pb 0,0097 PbJ_2, для Hg 0,001 HgJ_2. При анализе двухкомпонентной смеси открываемый минимум 0,013 PbJ_2 и 0,006 Hg $_2$ или 0,0055 AgJ и 0,014 HgJ_2 или 0,013 AgJ или 0,0058 Pb $_2$. При анализе однокомпонен. р-ра открываемый минимум (в γ) соответствует (в 3 каплях р-ра) 24 Ag^+, 15 Pb^{2+} или 10 Hg^{2+}. Продолжительность опыта 10—12 мин. Т. Л.

75262. Спектрофотометрическое определение магния при помощи 1-азо-2-окси-3-(2,4-диметилкарбоксанилидо)-нафталин-1'-(2-оксибензол-5-сульфоната) натрия. Манн, Йо (Spectrophotometric determination of magnesium with sodium 1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido) - naphtahalene-1'-(2-hydroxybenzene-5-sulfonate). Mann Charles K., Yoe John H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 202—205 (англ.)

К 5 *мл* реактива (0,15 *мг/мл* 1-азо-2-окси-3-(2,4-диметилкарбоксанилидо) - нафталин-1'-(2-оксибензол-5-сульфоната) натрия в 95%-ном C_2H_5OH) добавляют пробу, содержащую 0,5—10 γ Mg в $\leqslant 5$ *мл* р-ра, подкисленного по фенолфталеину, затем 0,5 *мл* 0,08 *M* $Na_2B_4O_7$ и разбавляют до 25 *мл* 95%-ным C_2H_5OH. Через $\geqslant 30$ мин. фотометрируют при 510 $m\mu$, применяя для сравнения дистилл. воду. Калибровочную кривую строят для каждой свежеприготовленной порции реактива по р-рам с известным содержанием Mg. Большинство катионов мешает; анионы мешают, если они образуют соли, не растворимые в C_2H_5OH. Предельная конц-ия щел. металлов 0,01 н. Для отделения Al, Cd, Co, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni и Zn их экстрагируют в форме 8-оксихинолинатов (р-р 5 *г* 8-оксихинолина в 100 *мл* $CHCl_3$) в нейтр. или слабокислой среде; Mg определяют в водн. фазе. Для отделения Ca пользуются ионитом дауэкс 50-X12 (200—400 меш), промытым разб. HCl (1 : 1) до бесцветных промывных вод. Описанный метод применим для определения 0,5—10 γ Mg; чувствительность соответствует 1 ч. Mg в $50 \cdot 10^6$ ч. р-ра; он может быть использован для определения Mg в «золе синтетической крови» и в доломитах. М. П.

75263. Объемное определение магния в алюминиевых сплавах с применением оксихинолина. Фрейтаг (Maßanalytische Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen mit Oxychinolin. Freitag Christa), Chem. Technik, 1956, **8**, № 3, 165—167 (нем.)

В сплавах с высоким содержанием Mg (до 5%) этот элемент определяют оксидиметрич. титрованием оксихинолята (**I**), который осаждают без предварительного отделения Fe или Al. 2 *г* анализируемых стружек растворяют сначала на холоду, а потом при нагревании в 12 *г* NaOH + 100 *мл* воды и осаждают Mg добавлением 15 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 с последующим кипячением смеси и ее разбавлением до 150 *мл*. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой, растворяют на фильтре в HNO_3 1 : 1, промывают фильтр горячей водой и разбавляют р-р до 250 *мл*. 25 *мл* полученного р-ра после добавления 4 *г* винной к-ты и 50—100 *мл* воды нейтрализуют 2 н. NaOH по фенолфталеину, добавляют избыток 15—20 *мл* щелочи, приливают 15 *мл* $\sim$ 5%-ного спирт. р-ра 8-оксихинолина, кипятят, отфильтровывают и тщательно промывают **I** горячей аммиачной водой, растворяют на фильтре в HCl 1 : 1, промывают фильтр горячей водой и после приливания 10 *мл* воды медленно вводят 0,1 н. $KBrO_3$-KBr до появления окраски свободного брома. К р-ру приливают 10 *мл* 10%-ного KJ и оттитровывают J_2 гипосульфитом по крахмалу. Этот метод неприменим для определения Mg в сплавах, легированных кремнием. В таких случаях необходимо удалить полуторные окислы аммиачным осаждением. С этой целью к р-ру основного карбоната магния в разб. HNO_3 добавляют 5 *г* NH_4Cl и аммиак, гидроокиси отфильтровывают, растворяют в HCl, переосаждают, аммиачные фильтры объединяют и разбавляют до 500 *мл* водой. В аликвотной пробе объемом 50 *мл*, разб. 150 *мл* воды, осаждают **I**. В случае анализа сплавов, содержащих до 1% Mg, **I** осаждают после электролитич. удаления Cu, аммиачного осаждения полуторных окислов и выделения из аммиачных фильтратов диметилглиоксимата Ni. Н. П.

75264. Определение магния в различных сортах чугуна и стали. Рейхерт (Die Bestimmung von Magnesium in Eisensorten. Reichert R.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 4, 250—253 (нем.)

Стружки (при $> 0{,}01\%$ Mg 1 *г* $\geqslant 0{,}005\%$ Mg 5 *г*, $\geqslant$ 0,001% Mg 10 *г*) растворяют в HCl с добавкой HNO_3, горячий р-р подщелачивают NH_4OH, добавляют 1—2 *г* NH_4Cl и пропускают H_2S. Осадок отсасывают, слегка промывают. К бесцветному, подогретому фильтрату добавляют 1 *г* аскорбиновой к-ты, 10 *мл* 10%-ного р-ра KCN и 2 *мл* триэтаноламина (1 : 1). При навеске 1 *г* конечный объем р-ра должен составлять $\sim$ 200 *мл*. Добавляют еще 0,5 *г* аскорбиновой к-ты, нагревают, вводят индикатор эриохромчерный T (1 : 100, с NaCl), добавлением NH_4OH устанавливают pH р-ра на уровне $\sim$ 10 и титруют при 60° 0,01 *M* р-ром комплексона III до перехода окраски в чисто синюю. 1 *мл* 0,01 *M* р-ра комплексона III эквивалентен 0,2432 *мл* Mg. Анализ продолжается $\sim$ 45 мин. Погрешность определения от —1,5 до +1,7%. Т. Л.

75265. Определение в воде кальция и магния с помощью трилона Б. Штуковская Л. А., Гигиена и санитария, 1956, № 3, 47—48

Результаты определения жесткости в образцах артезианских и колодезных вод Московской области комплексометрич. методом и обычным методом раздельного определения Ca^{2+} и Mg^{2+} хорошо совпадают; расхождение $<$ 0,1—0,2°. При определении в природных водах Московской области Ca^{2+} комплексометрич. и перманганатометрич. методами расхождение результатов $\leqslant$0,2—0,4 *мг/л* Ca^{2+}. Mg^{2+} определяли по разности результатов определения общей жесткости воды и комплексометрич. анализа и весовым методом; расхождение соответствует 0,1—1,3 *мг/л* Mg^{2+}. Т. Л.

75266. К комплексометрическому определению кальция и магния в водах. Червенка, Корбова (Příspěvek ke komplexometrickému stanovení vápníku a hořčíku ve vodách. Červenka R., Korbová M.), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 306—308 (чеш.)

Описан метод определения Ca и Mg в одном и том же образце. К 200 *мл* исследуемой воды прибавляют несколько капель 1 н. HCl (превращение бикарбонатов в хлориды) и добавкой 4 *мл* 1 н. NaOH, не содержащего карбонатов, доводят pH до $\sim$ 12,4. Ca титруют р-ром комплексона III (1 *мл* эквивалентен 2 *мг* CaO или 1,44 *мг* MgO) с миним. кол-вом мурексида. Затем титруемый р-р подкисляют 4 *мл* 1 н. HCl (растворение эвентуально выделившегося $Mg(OH)_2$ и разрушение большей части мурексида), прибавляют 5 *мл* буферного р-ра (54 г NH_4Cl + 350 *мл* 25%-ного NH_3 в 1 *л* воды), 2 *мл* р-ра эриохромчерного T (**I**) и титруют Mg при помощи комплексона. При этих условиях остаток мурексида не мешает переходу **I**. Р-р индикатора: 1 *г* красителя, 300 *мл* 96%-ного спирта, 1 *мл* 1 н. NaOH, 10 *мл* буферного р-ра, 50 *мл* 0,2%-ного р-ра $MgSO_4$ в дважды перегнанной воде, титрованный р-р комплексона до изменения окраски индикатора, спирт до 500 *мл*. Fe или тяжелые металлы удаляют еще до прибавления **I** с помощью 2 *мл* сульфидного буферного р-ра: 40 *г* буры, 10 *г* NaOH, 5 *г* Na_2S и вода до 1 *л*. Jiří Horáček

75267. Индикатор для титрования кальция в присутствии магния двузамещенной натриевой солью эти-

лендиаминтетрауксусной кислоты. Д и л, Э л л и н г-б о (Indicator for titration of calcium in presence of magnesium using disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate. D i e h l H a r v e y, E l l i n g b o e J o h n L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 882—884 (англ.)

Кальцеин (**I**), новый индикатор для титрования кальция комплексоном III (**II**), готовят конденсацией иминодиуксусной к-ты с флуоресцеином. При pH < 12 и **I**, и его комплекс с Ca имеют желто-зеленый цвет. В более щел. средах индикатор становится коричневым, а его комплекс с Ca сохраняет желто-зеленую окраску. Поэтому Ca титруют при pH > 12, определяя конец титрования по переходу окраски от желто-зеленой к коричневой. Четкость определения конца титрования с **I** больше, чем с мурексидом, причем особенно хорошие результаты обеспечивает добавление к твердому индикатору древесного угля. Такой индикатор готовят растиранием 1 *г* **I** с 10 *г* угля и 100 *г* KCl. Несколько худшие результаты дает применение 2%-ного р-ра **I** в 0,25 н. NaOH. Титрование выполняют при энергичном перемешивании, чтобы облегчить растворение $Ca(OH)_2$, выпадающего в сильнощел. р-рах. 20 — 30-кратные кол-ва Mg и 2—3 *г* NaCl не мешают определению Ca титрованием р-ром **II** по **I**. Ba и Sr титруются подобно Ca. Cu и Fe мешают титрованию, но могут быть легко замаскированы добавлением цианида. Титрование Ca р-ром **II** по **I** можно осуществить в присутствии хлоридов, нитратов, ацетатов и сульфатов. Метод использован для определения Ca в воде, известняке и гипсе. В последнем случае пробу растворяют в избытке **II** при pH 12, добавляют определенный избыток стандартного р-ра $CaCl_2$ и оттитровывают непрореагировавший Ca р-ром **II**. Н. П.

75268. Пламеннофотометрическое определение стронция в портландском цементе. Д а й м о н д (Flame photometric determination of strontium in portland cement. D i a m o n d J. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 913—915 (англ.)

Опыты вели с пламенным фотометром Бекмана DU с фотоумножителем и кислородно-водородной горелкой. Навеску цемента 1 *г* растворяли в 5 *мл* конц. HCl, р-р разбавляли до ∼ 20 *мл*, фильтровали, остаток промывали водой и фильтрат разбавляли до 100 *мл*. Пики эмиссии Sr наблюдаются при 461 и 675 *м*μ. Линия при 461 *м*μ попадает в интервал работы чувствительного фотореле фотоумножителя, что допускает снятие показаний при ширине щели 0,06 *мм*. Для определения вычитают показатель эмиссии при 466 *м*μ из показателя эмиссии при 461 *м*μ. Sr можно определять в присутствии 150—3000-кратного кол-ва Ca. В качестве стандартного р-ра употребляли р-р $SrCO_3$ в миним. кол-ве HCl. При низком содержании Sr в цементе (< 0,05% SrO) применяют метод стандартных добавок. Произведен анализ 128 образцов различных цементов; содержание Sr, из расчета на SrO, колебалось в пределах 0,02—0,39%. Т. Л.

75269. Количественное определение цинка с помощью тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбинола. А б р а м о в а З. А., Ж и в о п и с ц е в В. П., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 167—169

В присутствии SCN^- тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбинол (**I**) образует с Zn труднорастворимое комплексное соединение. Высокая чувствительность р-ции (открываемый минимум 2—3 γ/*мл* Zn) обусловлена резким изменением окраски в процессе комплексообразования. Состав осадка $(C_{28}H_{31}N_4O)_2[Zn(SCN)_4]$ является постоянным. Кислотность р-ра Zn^{2+} должна составлять 0,5—1,5 н. по HCl или H_2SO_4. К 20—30 *мл* подкисленного р-ра, содержащего 5—20 *мг* Zn и 1—1,5 *г* NH_4SCN, прибавляют на холоду по каплям при перемешивании 1%-ный р-р **I** в 1 н. HCl до перехода окраски р-ра в красную. В присутствии Fe(3+) сначала добавляют 1—2 капли р-ра NH_4SCN и несколько капель 10—15%-ного р-ра аскорбиновой к-ты (до обесцвечивания р-ра); после этого добавляют остальное кол-во NH_4SCN. Р-р с осадком выдерживают 30—40 мин., осадок отфильтровывают, промывают 0,5 н. р-ром HCl, содержащим 1% NH_4SCN и 0,1% **I**, затем 0,1 н. р-ром HCl, содержащим 0,5% NH_4SCN и 0,1% **I**. Осадок сушат при 105—110°. Фактор пересчета на Zn 0,0556. Mn, Cr, Ni, Mg, другие щел.-зем. и щел. металлы не мешают. Т. Л.

75270. Объемное определение ртути с помощью тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбинола. Ж и в о п и с ц е в В. П., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 163—166

Тетраметилдиаминодифенилантипирилкарбинол (**I**) реагирует в кислой среде с ионом йодомеркуроата с образованием труднорастворимого комплексного соединения; избыток **I** вызывает появление красной окраски. К подкисленному испытуемому р-ру, содержащему в 30—50 *мл* 4—50 *мг* Hg, добавляют ∼ 1 *г* KJ, затем HCl до кислотности 0,7—1,5 н., 2—3 *мл* бензина (способствующего собиранию образующегося осадка на поверхности р-ра) и титруют 0,01 н. р-ром **I** в 1 н. HCl до перехода окраски водн. фазы в красную. При приближении к конечной точке титрование ведут медленно. Mn, Zn, Al, Fe(2+), Mg и другие щел.-зем. и щел. металлы не мешают. Fe(3+) восстанавливают до Fe(2+) 10%-ным р-ром аскорбиновой к-ты. 1—2% Cu не мешает. Относительная погрешность метода 3—4%. Т. Л.

75271. Количественное определение официальных неорганических солей ртути. Ч о г о л я, М о р а й т, Т е о д о р е с к у (Dozarea sărurilor anorganice oficinale de mercur. C i o g o l e a G h., M o r a i t G h., T e o d o r e s c u N.), Farmacia, 1955, **3**, № 3, 16—21 (рум.; рез. русс., франц.)

Соль Hg(1+) или Hg(2+) обрабатывают KJ для превращения ее в комплекс $K_2[HgJ_4]$; Hg вытесняют при помощи металлич. Zn и определяют соль Zn титрованием 0,1 н. р-ром NaOH, пользуясь в качестве индикаторов метиловым красным и (после нагревания титруемого р-ра до 70—80°) фенолфталеином. 1 *мл* 0,1 н. NaOH эквивалентен 0,013576 *г* $HgCl_2$, 0,02361 *г* Hg_2Cl_2, 0,0126 *г* $HgNH_2Cl$, 0,03275 г Hg_2J_2. Погрешность метода от +0,66 до —0,50%. Т. Л.

75272. Определение алюминия методом пламенной фотометрии. К а с и м а, М у т а г у т и (炎光法によるアルミニウムの定量・鹿島次郎，牟田口元堂），分析化學，Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 7, 420—423 (япон.; рез. англ.)

При определении методом пламенной фотометрии элементов, не входящих в I и II группы, следует учитывать возможность помех со стороны присутствующих элементов I и II групп. Установлено, что Al оказывает заметное влияние на эмиссию Ca и поэтому Al может быть определен косвенным путем. Определение Al в Zn-сплавах показало, что описанный метод дает почти такую же точность, как хим. анализ. Д. Н.

75273. Отделение микроколичеств индия от цинка экстракцией из жидкости в жидкость. К о с т а, Х о с т е (The separation of micro-amounts of indium from zinc by liquid-liguid eztraction. K o s t a L., H o s t e J.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 790—796 (англ.; рез. франц. нем.)

Диэтиловый эфир не пригоден для разделения In и Zn экстракцией из р-ра в HBr. Большие кол-ва Zn экстрагируются совместно с In при различных конц-иях HBr. Так, из 3—5 *M* HBr экстрагируется ∼ 9% Zn. Растворимость диэтилового эфира в водн. фазе возрастает с увеличением конц-ии HBr, а также $ZnBr_2$. Показана возможность разделения In и Zn экстракцией диизопропиловым эфиром (**I**) из р-ра в HBr. **I** количественно экстрагирует In за один раз из 6 *M* HBr и очень

мало экстрагирует Zn из 0,5—6 *M* HBr. Напр., из 6*M* HBr $InBr_3$ экстрагируется на 97%, а $ZnBr_2$ только на 0,7%. Коэфф. распределения $ZnBr_2$ остается очень маленьким при изменении конц-ии $ZnBr_2$ от 2 до $6,5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Определен коэфф. распределения $InBr_3$ при экстракции **I** из 1—8 *M* HBr. Коэфф. распределения $InBr_3$ увеличивается при увеличении его конц-ии. Полнота экстракции $InBr_3$ из 6 *M* HBr в присутствии очень высоких (2 *M*) конц-ий $ZnBr_2$ несколько уменьшается. Однако при общей конц-ии Br^-, равной 8 *M* (4 *M* HBr + + 2 *M* $ZnBr_2$), за один раз экстрагируется еще $\sim$ 95% In. Отмечена возможность экстракционного выделения следов In при помощи **I** при анализе сфалеритов и металлич. Zn. В. С.

75274. Объемный метод определения трехвалентного церия с помощью тартратов. Ощаповский В. В., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 383—386

Изучено взаимодействие солей Ce(3+) с солями винной к-ты в присутствии щелочи с точки зрения кислотного баланса. Показано, что эта р-ция может быть использована для определения Ce(3+) в его солях объемным методом. В. С.

75275. Свойства и аналитические применения фторидов редкоземельных элементов. Кнудсон (Properties and analytical applications of the rare earth fluorides. Knudson George Ellert), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1717 (англ.)

Увлажненные окиси низших членов группы редкоземельных элементов (РЗЭ) почти количественно реагируют с ClF_3, в то время как окиси высших групп РЗЭ с ClF_3 почти не реагируют. Фториды РЗЭ превращаются в фторокиси на воздухе при нормальной влажности и т-ре, требующейся для колич. прокаливания осадков. Превращение в указанных условиях в окиси происходит весьма медленно. При нагревании фторидов в токе влажного воздуха, N_2, H_2 или NH_3 скорость гидролиза для фторокисей возрастает. Подтверждена ромбоэдрич. кристаллич. структура фторокиси La, установлена куб. кристаллич. структура фторокиси Ce(3+). Определены характеристики кристаллич. решетки фторокисей Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb. Для определения 10—100 *мг* F последний отгоняют в форме H_2SiF_6 и осаждают определенным кол-вом $La(NO_3)_3$; избыток La определяют осаждением в форме купфероната и прокаливанием до La_2O_3. Т. Л.

75276. Определение титана в ферротитане методом амперометрического титрования купфероном. Усатенко Ю. И., Беклешова Г. Е., Гренберг Е. И., Генис М. Я., Карпуша Е. Е., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 528—529

Навеску тонкоизмельченного ферротитана 0,2 *г* растворяют в 20 *мл* смеси к-т (600 *мл* H_2SO_4(1 : 1)—150 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,40) + 300 *мл* HCl (уд. в. 1,19), накрыв стакан часовым стеклом, нагревают до прекращения бурной р-ции, снимают стекло, выпаривают до обильных паров SO_3, охлаждают, приливают 50 *мл* HCl(1 : 5) и нагревают до растворения солей. При одновременном определении Si отфильтровывают остаток, прокаливают его, обрабатывают H_2SO_4 и HF, остаток сплавляют с пиросульфатом, растворяют и присоединяют р-р к основному фильтрату. Р-р разбавляют до 250 *мл*, отбирают для анализа 5 *мл*, приливают 25 *мл* воды и нейтрализуют NH_4OH по метиловому фиолетовому до темно-зеленой окраски (обычно добавления NH_4OH не требуется), приливают 5 *мл* 1%-ного р-ра комплексона III, добавляют 5 *г* NaCl, опускают в р-р электроды (вращающийся Pt-электрод и ключ от насыщ. Hg_2Cl_2-полуэлемента), прилагают э. д. с. (0,8 *в*), включают мешалку и титруют р-ром купферона, выждая $\sim$ 1 мин. после добавления каждой порции; после конечной точки титруют быстро. Вычерчивают кривую титрования и производят расчет. Точность метода удовлетворяет требованиям ГОСТ 2887-45. Продолжительность анализа 30 мин. М. П.

75277. Колориметрическое определение титана с помощью диантипирилметана. Минин А. А., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **9**, № 4, 177—181

При взаимодействии Ti с диантипирилметаном в кислой среде образуется комплексное соединение, которое в разб. р-рах дает желтую, а в конц. р-рах ярко-оранжевую окраску. К испытуемому солянокислому или сернокислому р-ру добавляют 0,01 *г* аскорбиновой к-ты (при значительном содержании Fe кол-во аскорбиновой к-ты увеличивают), 2 капли 5%-ного р-ра $CuSO_4$ и 8—10 *мл* 5%-ного р-ра диантипирилметана в 1 н. HCl. Смесь разбавляют конц. HCl до 25 *мл* (кислотность р-ра 5—6 н.) и колориметрируют в электрофотоколориметре КФЭ-1 с синим светофильтром, в кюветах диам. 12 *мм*. Закон Бера выполняется при $\leqslant$ 30 γ Ti. Для сравнения применяют воду. V, Co, Zn, Cd, Hg, Al, щел. и щел.-зем. металлы, F^- и PO_4^{3-} не мешают, Чувствительность описанного метода в 20 раз выше чувствительности метода с H_2O_2. Т. Л.

75278. Определение микроколичеств тория (3). Колориметрическое определение микроколичеств тория в гранитах. Исибаси, Хигаси (トリウムの微量分析法・第3報・岩石中の微量トリウムの比色分析法. 石橋雅義；東愼之介），分析化學，Бунсэки кагаку, Japan analyst, 1956, **5**, № 3, 135—138 (япон.; рез. англ.)

Для определения микроколичеств Th в горных породах и осадках применяют колориметрич. метод. Изучено: 1) экстракция циклогексаноном (**I**) (определено оптимальное значение pH, объем **I** и конц-ия NO_3^-, разработан способ удаления мешающих ионов); 2) разложение породы смесью HF-$HClO_4$ и экстракция **I**. Метод применим для быстрого определения Th в монацитовом песке. М. П.

75279. Титрование солей двухвалентного олова раствором перекиси водорода. Вултерин, Зыка (Titrace cínatých solí roztokem peroxydu vodíku. Vulterin J., Zýka J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 311—312 (чеш.)

Реакция $Sn^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ = Sn^{4+} + 2H_2O$ протекает в сильно кислой среде (конц. HCl) с достаточной скоростью; она была использована для колич. определения Sn. Титруют потенциометрически в инертной (N_2) атмосфере. Потенциалы устанавливаются очень быстро. В эквивалентной точке скачок достигает 400 *мв*. 0,1 *M* титрованный р-р H_2O_2 при хранении в бутылке из коричневого стекла практически не изменяет титра в течение 8 час. Определению мешает As, но не Sb. Jiří Horáček

75280. Колориметрическое определение следов олова с помощью дитиола. Ониси, Санделл (Colorimetric determination of traces of tin with dithiol. Onishi Hiroshi, Sandell E. B.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 2, 153—161 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод состоит в дистилляции Sn из р-ра в HCl-HBr и определении Sn в форме комплекса с дитиолом. Анализируемый р-р помещают в дистилляционную колбу с 25 *мл* H_2SO_4(1:1), 5 *г* KH_2PO_4 (или 3 *мл* 85%-ной H_3PO_4), 20 *мл* 6 н. HCl и 1 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$; кончик холодильника погружают в воду, пропускают CO_2; при 160° по каплям начинают прибавлять 6 н. HCl (1 капля в 4 сек.); по добавлении 20 *мл* р-ра HCl прекращают нагрев, промывают холодильник и удаляют дистиллат; под холодильник ставят стакан с 15 *мл* воды, к смеси прибавляют 15 *мл* 6 н. HCl + 7 *мл* 48%-ной HBr (145—160°, ток CO_2) в течение $\sim$ 15—20 мин., прекращают нагрев; к дистиллату прибавляют 0,50 *мл* H_2SO_4(1 : 2) + 5 *мл* конц. HNO_3, нагревают и упаривают. При > 3 γ Sn к остатку прибавляют $\sim$7 *мл* воды, 1 каплю $\sim$80%-ной тиогликолевой к-ты, перемешивают, прибавляют 0,05 *мл* сантомерза S(1 : 19),

0,50 *мл* р-р дитиола (0,1 *г* в 50 *мл* 1%-ного р-ра NaOH; прибавляют 0,3—0,5 *мл* тиогликолевой к-ты), нагревают 5±1 мин. при 50±5°, прибавляют 0,5 *мл* р-ра сантомерза S(1:3); разбавляют до 10 *мл* и колориментрируют при 530 *мμ*. При < 3 γ Sn используют визуальный метод. В случае силикатных пород последние разлагают смесью к-т (H_2SO_4, HNO_3, HF) или сплавлением с NaOH и определяют Sn по описанным методам; при определении Sn в железе (стали, метеорите) 0,5 *г* пробы растворяют в 7 *мл* H_2SO_4(1:1)+10 *мл* HNO_3(1:1), упаривают и поступают, как описано выше; сульфиды разлагают дымящей HNO_3 и определяют Sn; в присутствии Se дистиллат после упаривания охлаждают, прибавляют 4 *мл* 6н. HCl + 0,1 *мл* H_2SeO_3(0,1 *мг* Se), нагревают ~ 5 мин., охлаждают до ~ 18°, прибавляют 2 *мл* насыщ. р-ра H_2SO_3 + +0,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, нагревают 0,5—1 час. (90°), собирают осадок, промывают HCl(1:99), фильтрат и промывные воды упаривают до паров SO_3, охлаждают, добавляют 2 *мл* воды, фильтруют и далее поступают как описано выше. Определению не мешают ⩽ 50 γ As, Ge, ⩽ 10 γ Sb, Se и Te; мешают Mo, Bi. А. З.

75281. **Количественное спектрографическое определение ванадия в нефтяных продуктах методом логарифмического сектора. Кейнхан** (Quantitative spectrographic determination of vanadium in petroleum products by logarithmic sector method. Kanehann J. A.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 1873—1874 (англ.)

Порошки графита, содержащие V в пределах 1—56%, смешивают для приготовления эталонов с буфером в отношении 1:9. Буфер состоит из 1 ч. SiO_2, 2 ч. графита и содержит 1% Ti, 50 *г* пробы сжигают в фарфоровом тигле с 2—3 *мл* абс. спирта. Золу прокаливают в муфеле при 560°. 10 *мг* золы смешивают с 90 *мг* буфера и смесь набивают в графитовые электроды. Анод (диам. 3,2 *мм*) затачивают на плоскость; катод (диам. 6,3 *мм*) имеет отверстие глубиной и диам. 1,6 *мм*. Конец катода затачивают на конус с углом 30°. Спектры возбуждают дугой постоянного тока при силе тока 7,5 *а* и фотографируют на большом спектрографе при ширине щели 20 μ. Участок эмульсии с аналитич. линиями снимают бритвой с влажного негатива, помещают на стекло спец. лупы и после высыхания пленки определяют длину линий с точностью до 0,05 *мм*. Градуировочные графики строят в координатах Δ*l*-линии — lgC. Аналитич. линии V 2977,5 — Ti 2956 A. Продолжительность проведения анализа 1 час. Получено хорошее совпадение результатов анализа с логарифмич. сектором и с микрофотометром. Т. Г.

75282. **Новый чувствительный и избирательный метод определения висмута. Остинг** (Eine neue selektive und empfindliche Wismutbestimmung. Oosting M.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 528—534 (нем.; рез. англ., франц.)

При взаимодействии Bi с бруцином в присутствии J^- образуется комплексное соединение, экстрагируемое $CHCl_3$ ($\lambda_{(макс)}$ 4300 A). Закон Бера выполняется при конц-ии Bi ⩽ 400 γ в 25 *мл*. Присутствие Ag, Cu, Hg и Pb мешает, так как осадок иодидов может увлечь Bi. Cd мешает вследствие образования комплексного иодида, Sb и Sn образуют с J^- и бруцином окрашенные комплексы, экстрагируемые $CHCl_3$. Возможные помехи за счет окисляемых органич. соединений устраняют добавлением H_2SO_3. Для отделения Bi от мешающих элементов его выделяют в форме диэтилдитиокарбамата. Пробу металла (10—400 γ Bi) растворяют при нагревании в небольшом кол-ве HNO_3 (уд. в. 1,2), нагревают до удаления окислов азота и р-р разбавляют до ~ 50 *мл*; пробу органич. в-ва нагревают с конц. H_2SO_4 до появления паров SO_3; добавляют при нагревании 70%-ную $HClO_4$ до осветления р-ра и выпаривают до паров SO_3; р-р разбавляют до 50 *мл*. К 50—100 *мл* р-ра, 1—2 н. по H_2SO_4, добавляют 2 *мл* р-ра SO_2 (смесь насыщ. р-ра SO_2 с водой, 1:1), 3 *мл* 10%-ного р-ра KJ и 5 *мл* 1%-ного р-ра цитрата бруцина. Смесь экстрагируют $CHCl_3$ (порциями по 5 *мл*), экстракт фильтруют, разбавляют $CHCl_3$ до 25 *мл* и фотометрируют при 4250A в спектрофотометре Колемана или с фильтром 45 в колориметре Энгеля. В присутствии мешающих элементов к кислому р-ру добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра $KNaC_4H_4O_6$, 2 н. NaOH до щел. р-ции, 3 *мл* 2 М Na_2CO_3, 2 *мл* 2,5%-ного р-ра комплексона III, 2 *мл* 2,5%-ного р-ра KCN, доводят при помощи NaOH pH р-ра до 11—12, добавляют 5 *мл* р-ра диэтилдитиокарбамата Na (250 *мг* в 250 *мл* 2%-ного р-ра Na_2CO_3) и экстрагируют $CHCl_3$ (3 × 5 *мл*). Экстракт нагревают с 25 *мл* 2 н. H_2SO_4, выпаривают $CHCl_3$ и определяют Bi, как описано выше. Т. Л.

75283. **Выделение висмута при помощи арсаниловой кислоты. Пич** (Wismuttrennung mit Arsanilsäure. Pietsch R.), Z. analyt. Chem., 1956, 150, № 3, 190—192 (нем.)

Осаждением Bi в форме арсанилата при pH 2,5—3 достигнуто колич. отделение его от Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Al и Mg, а также от щел.-зем. металлов. Отделения Bi от Hg^{2+} и Fe^{3+} не достигнуто. Присутствие в р-ре арсаниловой к-ты (I) не мешает комплексометрич. определению ионов металлов, весовому определению Ni в форме диметилглиоксимата, Cu, Mg, Zn и Al в форме оксихинолинатов, Mn, Cd, Zn и Mg в форме фосфатов. I почти не мешает определению Ba^{2+} и Sr^{2+} в форме сульфатов. Возможно определение Bi в присутствии As^{3+} при отношении Bi : As ⩽ 1 : 8. Присутствие AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} мешает. Т. Л.

75284. **Фотометрическое определение хрома в форме надхромовой кислоты в растворе в этилацетате. Гласнер, Штейнберг** (Photometric determination of chromium as perchromic acid in ethyl acetate solution. Glasner Abraham, Steinberg Menachem), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 2008—2009 (англ.)

Метод отделения Cr от V (Brookshier R. K., Freund H., Analyt. Chem., 1951, 23, 1110) модифицирован и использован для определения Cr в присутствии Fe, Mn, V, Mo и W. К 5 *мл* анализируемого водн. р-ра добавляют 6 *мл* этилацетата, охлаждают до ~10° и вводят H_2O_2; р-р (pH 1,7 ± 0,2) перемешивают 30 сек. Через 2 мин. после прекращения перемешивания голубой р-р надхромовой к-ты переносят в кювету спектрофотометра Уникам SP350 и спектрофотометрируют при 580 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения этилацетат (при употреблении спектрофотометра Бекман DU спектр поглощения имеет 2 небольших максимума при ~ 300 и 750 *мμ*). Закон Бера выполняется в широком интервале конц-ий. Т. Л.

75285. **Разделение молибдена в различных валентных состояниях методом хроматографии на бумаге. Часть II. Стивенс** (The separation of molybdenum valencies by paper chromatography. Part II. Stevens H. M.), Analyt. chim. acta, 1956, 14, № 2, 126—130 (англ.; рез. нем., франц.)

Mo(6+) и Mo(5+) разделяют в виде оксихинолинатов, хлороформный р-р которых наносят на бумагу ватман № 1 и после испарения р-рителя элюируют этанолом, выделяя при этом ~ 93% Mo(5+). R_f для Mo(6+) и Mo(5+) соответственно равны 0 и 0,9—1,0. Хлороформный р-р оксихинолината Mo(6+) имеет максимум светопоглощения при 250 и 370 *мμ* и минимум поглощения при 280 *мμ*. Оксихинолинат Mo(5+) выпадает в виде темнопурпурного аквокомплекса при добавлении р-ра $MoCl_5$ в 10 н. HCl (освобожденного от следов Mo(6+) действием амальгамы Na) к ~ 10%-ному спирт. р-ру

8-оксихинолина с последующим разбавлением смеси водой. Этот осадок почти не растворим в эфире, CCl_4 и воде, но растворяется в спирте, ацетоне, этилацетате и $CHCl_3$. Его спирт. р-р имеет максимум светопоглощения при 243 и 540 *м* и минимум поглощения при 480 *мμ*. При нагревании с 10%-ным р-ром KSCN в 2 н. HCl в присутствии 2 *мл* ацетона образуется роданид Mo(5+), который после разбавления роданидным реактивом экстрагируют этилацетатом и колориметрируют. Отделение Mo(5+) от Mo(3+) осуществляют хроматографированием на промытой к-той бумаге ватман № 1, используя для элюирования р-р HSCN в эфире. R_f для Mo(3+) и Mo(5+) соответственно равны 0 и 0,8—0,9, но некоторое кол-во Mo(3+) окисляется HSCN в присутствии O_2 воздуха. Mo(6+) также окисляет Mo(3+) до Mo(5+) в роданидном р-ре. Mo(3+) и Mo(5+), сорбированные из солянокислого р-ра целлюлозной колонкой, прекрасно разделяются элюированием р-ром HSCN в эфире, который извлекает только Mo(5+); после промывания колонки эфиром Mo(3+) элюируют водой. Mo(3+), являющийся сильным восстановителем, получают действием Zn-пыли на 3%-ный р-р Na_2MoO_4 в ~ 3,3 н. HCl и отделяют от Mo(5+) и Zn^{2+} хроматографированием на целлюлозной колонке.

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 68704. Н. П.

75286. **К вопросу о фотометрическом определении молибдена в стали. Бюнгер** (Beitrag zur photometrischen Bestimmung des Molybdäns im Stahl. Bünger Johannes), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 6, 333—335 (нем.)

Сравнены различные фотометрич. способы определения Mo и подробно изучен метод, основанный на применении SCN^- и восстановлении р-ра пробы $SnCl_2$. Разработан вариант, не требующий отделения Mo от других элементов путем осаждения. Навеску стальных стружек 0,5 *г* растворяют в смеси к-т (150 *мл* конц. H_3PO_4 + 150 *мл* конц. H_2SO_4 разбавляют до 1 *л*), окисляют HNO_3, выпаривают и разбавляют до 250 *мл*. Если навеска не растворяется в указанной смеси к-т, для растворения употребляют смесь HCl-HNO_3-H_2O (1 : 1 : 1); к р-ру прибавляют 30 *мл* смеси H_3PO_4-H_2SO_4 и нагревают до выделения паров. 10 *мл* полученного р-ра встряхивают с 20 *мл* смеси H_2SO_4-HNO_3 (100 *мл* конц. H_2SO_4 + 50 *мл* конц. HNO_3 разбавляют до 1 *л*), 10 *мл* р-ра NH_4SCN (100 *г* в 1 *л* р-ра) и 10 *мл* р-ра $SnCl_2$ (100 *г* $SnCl_2$ растворяют при нагревании в 100 *мл* конц. HCl и разбавляют до 1 *л*). Через 5 мин. измеряют экстинкцию, пользуясь лампой накаливания и фильтром S 53; в качестве р-ра сравнения употребляют воду. Метод проверен на ряде легированных сталей. При ⩽ 1,8% Mo зависимость между содержанием Mo и экстинкцией (толщина слоя 5 *см*) прямолинейна; прямая проходит через ось ординат в точке, соответствующей экстинкции 0,03. Для сталей с содержанием Mo ~ 0,1% показатели экстинкции завышены. Установлено, что при < 2% Mo в стали, при анализе следует употреблять смесь H_2SO_4-HNO_3, к которой прибавлено 2 *г/л* Mo; показатель экстинкции для 5-*см* толщины слоя уменьшают на 0,23. Присутствие в стали 2—3% V не мешает; при 1% Co показатель экстинкции следует уменьшить на 0,006; ⩽ 6% Cu не мешает. Погрешность определения 2% Mo составляет ~ ±0,03%. При анализе сталей с высоким содержанием карбида необходимо дополнительно обработать р-р навески перед упариванием конц. р-ром HNO_3. Т. Л.

75287. **Определение молибдена в почвах и горных породах с помощью дитиола. Кларк, Аксли** (Molybdenum determination in soils and rocks with dithiol. Clark Lewis J., Axley John H.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 2000—2003 (англ.)

Смесь 2 *г* порошкообразной почвы или горной породы с 4 *г* безводн. Na_2CO_3 нагревают в Pt-тигле 30 мин. на горелке Мекера (сплавление в печи приводит к переходу Pt в р-р); охлаждают, промывают тигель водой и обрабатывают плав 20 *мл* конц. HCl на паровой бане ⩾ 2 час. (лучше ~ 18 час.); выпаривают р-р почти досуха, остаток смачивают 5 *мл* конц. HCl, приливают 25 *мл* воды, нагревают ~ 15 мин. на паровой бане, фильтруют, промывают фильтр горячей разб. HCl (2 : 98) и водой, р-р охлаждают и разбавляют до 100 *мл* (р-р должен содержать ~ 6 *мл* конц. HCl). К 25 *мл* р-ра в делительной воронке приливают 10 *мл* конц. HCl (смесь ~ 4 н. по HCl), прибавляют 1 *мл* свежеприготовленного 50%-ного р-ра KJ, через 10 мин. (появляется окраска J_2) прибавляют 10%-ный р-р $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания р-ра, 1 *мл* 50%-ной винной к-ты, 2 *мл* 0,2%-ного р-ра дитиола (1 *г* реактива растворяют в 500 *мл* 1%-ного р-ра NaOH, периодически перемешивают 1 час, прибавляют р-р тиогликолевой к-ты до помутнения, р-р хранят при 5°), встряхивают 30 сек. и оставляют на 10 мин.; прибавляют 5 *мл* изоамилацетата, встряхивают 30 сек., органич. слой фильтруют в кювету и колориметрируют при 680 *мμ* (р-р сравнения — изоамилацетат). Содержание Mo находят по калибровочной прямой, построенной в пределах 0—10 γ Mo (необходима поправка на присутствие Mo в реактивах). Метод дает точные результаты при 0,02—10 γ Mo; не мешают (на 1 γ Mo) ⩽ 100 γ As, ⩽ 50 *мг* Cu, ⩽ 10 γ Re; ⩽ 10 γ Pt несколько мешает; W и Sn не мешают; Fe(3+) восстанавливают J^-; окраска комплекса устойчива 2 недели; при 1—2 γ Mo погрешность ⩽ 0,04 γ. А. З.

75288. **Разделение и идентификация молибдена и вольфрама. Блэкман** (Separation and identification of molybdenum and tungsten. Blackman L. C. F.), Mikrochim. acta, 1956, № 9, 1366—1368 (англ.; рез. нем., франц.)

Пробу водн. р-ра, содержащего 1,5 γ W и Mo, помещают в центре диска фильтровальной бумаги ватман № 40 диам. 5,5 *см* и осторожно окружают кольцом из 30%-ного водн. р-ра хлоргидрата хинина; этот же р-р наносят и поверх пятна пробы. Затем бумагу помещают на кольцевую печь и промывают 0,1 н. HCl. После сушки горячим воздухом центральную часть (диам. 1 *см*) с осадком W вырезают штампом. Mo в кольцевой зоне идентифицируют опрыскиванием свежеприготовленным р-ром, содержащим 10% KSCN, 5% $SnCl_2$ в 3 н. HCl. Вырезанную часть бумаги помещают в центр второго диска и промывают 0,1 н. NH_4OH. Затем диск погружают в 0,1%-ный р-р родамина B в 6 н. HCl и промывают проточной водой. Появляется фиолетовое кольцо комплекса W с родамином B. Метод применим в области конц-ий W 1—100 γ, Mo 1,0—5 γ. В сочетании с электрографич. методом его можно использовать для открытия W и Mo в сплавах. Избыток Fe не мешает. В качестве электролита применяют 0,1 н. NaOH. Прилагаемый потенциал составляет 3 *в*. М. П.

75289. **Отделение урана от тяжелых металлов с помощью комплексообразующих смол, содержащих фосфиновую кислоту. Кеннеди, Дейвис** (The separation of uranium from heavy metals with phosphonic acid chelating resins. Kennedy J., Davies R. V), Chemistry and Industry, 1956, № 18, 378—380 (англ.)

Смолы, содержащие фосфиновые функциональные группы, подобно соответствующим мономерам, поглощают различные катионы, которые в порядке убывающего сродства можно расположить в следующий ряд: Th(4+) и U(4+) > UO_2^{2+} ≅ Fe^{3+} > 3-валентные редкие земли > > H^+ > Cu^{2+}, Co^{2+} и Ba^{2+} > Na^+. По всей вероятности, UO_2^{2+} и большинство 3-валентных катионов связаны с функциональными группами ковалентными или частично ковалентными связями, образуя четырехчленный цикл

типа: смола = P(=O)(O)→M . Константа устойчивости комплексов таких ковалентно связанных катионов, как UO_2^{2+} или Fe^{3+}, со смолой ~ в 10^6 раз > чем с соответствующими мономерами. Щел., щел.-зем. металлы или двухвалентные переходные металлы, по предположению авторов, связываются главным образом ионной связью. Для отделения UO_2^{2+} от La^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} и Ca^{2+} пользуются сравнительно малой устойчивостью комплекса UO_2^{2+} с этилендиаминтетрауксусной к-той (H_4Y) в сравнении с комплексами остальных перечисленных металлов. Из р-ра солей этих металлов и UO_2^{2+} в 0,5—3%-ном Na_2H_2Y натриевая форма аллилфосфированной смолы поглощает только UO_2^{2+}, который элюируют сначала 3%-ным CH_3COONa, а затем 0,25 *M* р-ром Na_2CO_3. При пропускании через смолу р-ра UO_2^{2+} в Na_2H_2Y, содержащего продукты деления уранового ядра, наряду с UO_2^{2+} колонка поглощает 7—10% β-активности, которую авторы приписывают главным образом Zr (4+) и Th (4+). Р-р Na_2CO_3 элюирует UO_2^{2+} вместе с β-активностью. Н. П.

75290. **Объемный анализ с применением сульфата двухвалентного хрома. XII. Потенциометрическое титрование вольфрама при помощи раствора сульфата двухвалентного хрома. Мураки** (第一クロム鹽による容量分析法の研究．第12報．硫酸第一クロムによるタングステンの電位差滴定について．村木勇夫）， 日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 2, 193—196 (япон.)

Вольфрамат в конц. HCl восстанавливается до W(5+) при комнатной т-ре 0,1 н. $CrSO_4$. При потенциометрич. титровании вначале конц-ия HCl должна быть ~10 н. Мешают H_3PO_4 и F^-. Можно титровать смесь вольфрамата и Fe^{3+}, при этом Fe^{3+} восстанавливается первым. Часть XI см. Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, 1953, 4, 132.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14567. K. Yamasaki

75291. **Аналитическая химия. Аналитическая химия урана. II. Исибаси, Исида** (分析化學．ウラニウムの分析化學． 石橋雅義，石田孝信）， 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 3, 4—7 (япон.)

Обзор за 1954 г. Библ. 32 назв. Часть I, РЖХим, 1956, 65294. А. Б.

75292. **Быстрое определение урана в речной и морской воде. Коркиш, Тьяр, Хехт** (Schnellbestimmung des Urans in Meer-und Flußwässern. Korkisch J., Thiard A., Hecht F.), Mikrochim. acta, 1956, № 9, 1422—1430 (нем.; рез. англ., франц.)

Для выделения U применяют ионообменную смолу амберлит IRA-400 в Cl-форме. Диаметр слоя 8 *мм*, длина 12 *см*. Для полного удаления следов Fe смолу промывают 50 *мл* 1 н. и 20 *мл* 0,1 н. HCl, и затем — до нейтр. р-ции ~ 100 *мл* воды и обрабатывают колонку 50 *мл* р-ра NaCl (28 *г/л*). 1 *л* морской воды с pH 3—9 (предварительно профильтрованной) пропускают через колонку со скоростью 3 *мл/мин*, промывают 100 *мл* буферного р-ра (500 *мл* 0,1 н. HCl + 300 *мл* 1 *M* CH_3COONa разбавляют до 1 *л*, pH 5) и 100 *мл* воды. Затем вымывают 50 *мл* 0,8 н. HCl со скоростью 1 *мл/мин*. Аликвотную часть или вытекающий р-р выпаривают досуха, растворяют U в 10 *мл* 0,01 н. HNO_3 и определяют его полярографически. При исследовании речной воды смолу после промывания HCl переводят при помощи буферного р-ра в ацетатную форму. 1 *л* воды подкисляют 5 *мл* конц. HCl, фильтруют через фильтр с белой лентой, добавляют 20 *мл* лед. CH_3COOH и 5 н. NaOH доводят до pH 4,25—5,25. Скорость пропускания пробы, промывание и вымывание не отличаются от таковых при анализе морской воды. При большом кол-ве U для вымывания пользуются дополнительно 50 *мл* 0,8 н. HCl. Определение U ведут, как указано выше. В обоих случаях анализ продолжается 8 час. Средняя погрешность от ±10 до ±15%. Анализ морской воды может быть проведен и по второму методу. М. П.

75293. **Протактиний. I. Аналитические разделения. Голден, Маддок** (Protactinium — I. Analytical separations. Golden J., Maddock A. G.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 1, 46—59 (англ.)

Выпаривание р-ров Pa^{233} в конц. HF, HCl, HNO_3 и H_2SO_4 и перегонка солянокислых р-ров Pa^{231} почти не сопровождаются потерей активности (А). Прокаливание Pa до 800° ведет к потере ⩾ 1% А, что важно для отделения этого элемента от Po^{210}. Для выделения Pa из разб. р-ров можно использовать сорбцию на осадке MnO_2. Последующей обработкой 0,1 н. р-ром HF удается удалить 68%, 1,0 н. р-ром HF — 94% сорбированной А. Pa соосаждается с фтороцирконатом бария из р-ра, содержащего 2 *мг/мл* Zr, 10 *мг/мл* Ba и 2,5 *г-экв* HF. Для выделения 95% Pa смесь выдерживают в течение часа. Из 2,5 н. р-ров HF, содержащих 10 *мг/мл* Ba, Pa соосаждается на > 99% с BaF_2, что авторы объясняют предположением о малой растворимости $BaPaF_7$. Из ряда исследованных р-рителей наиболее эффективным экстрагентом для Pa является диизопропилкетон (**I**), который экстрагирует из 6,0 н относительно HCl р-ра 99% А. Величина коэфф. распределения (КР) Pa возрастает с конц-ией HCl в водн. фазе. Т-ра почти не влияет на величину КР. Если в качестве экстрагента Pa из 6 н. HCl используют р-р **I** в бензоле (**II**), то логарифм коэфф. распределения линейно возрастает с логарифмом молярной конц-ии **I** в **II**. Судя по наклону прямой, Pa образует с **I** комплекс $PaCl_5 \cdot 3(C_3H_7)_2CO$ (**III**). **III** устойчив до pH ~ 9,0 и разрушается при действии р-ра NaOH, что используют для выделения Pa на гидроокисном осадке. **III** реэкстрагируют в 7,4 н. HCl, содержащую добавки ~0,5 *M* HF в качестве комплексообразователя для Pa. Из полученных реэкстрактов снова можно экстрагировать Pa с помощью **I**, предварительно связав F^- добавками $AlCl_3$. При отношении Al : F = 1,6 в **I** переходит 100% Pa. Применением циклич. экстракционного процесса достигают отделение Pa от большинства элементов. Н. П.

75294. **Разделение железа (трехвалентного) и хрома при помощи ионообменной смолы. Вентурелло, Гуаланди** (Separazione ferro (ferrico)-cromo su resina a scambio ionico. Venturello Giovanni, Gualandi Clemente), Ann. chimica, 1956, **46**, № 4, 229—234 (итал.)

Для разделения Fe^{3+}-Cr применяют колонку длиной 30 *см*, диам. 1,3 *см* с амберлитом IRA-410. В колонку загружают 20 *г* смолы, проходящей через сито 625—900 меш, промывают водой, 200 *мл* 4 н. HCl, 150 *мл* воды и равным кол-вом 4 н. HCl. Скорость вытекания р-ров 8—9 *мл/мин*. При промывании 50 *мл* 0,3 *M* р-ра NH_4SCN (pH 1) установлено, что Fe адсорбируется смолой, Cr проходит через колонку и может быть определен в вытекающем р-ре. Затем вымывают и определяют Fe. Погрешность 0,2—0,3%. Разделение возможно при различном соотношении между компонентами (0,7—2,7 *мг* Fe в присутствии 10—80 *мг* Cr или 8—80 *мг* Cr в присутствии 20—120 *мг* Fe). М. П.

75295. **Кулометрическое титрование трехвалентного железа электролитически выделенным этилендиаминтетраацетатом двухвалентного железа. Шмид, Рейлли** (Coulometric titration of iron (III) with electrolytically

generated iron (II) — ethylenediamine tetraacetate. Schmid R. W., Reilley Charles N.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 520—522 (англ.)

Метод основан на восстановлении этилендиаминтетраацетата Fe^{3+} (FeY^-) на Pt-катоде до соответствующей соли Fe^{2+}, являющейся сильным восстановителем. Последняя восстанавливает Fe^{3+} согласно ур-нию: $FeY^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow FeY^- + Fe^{2+}$. Окислительно-восстановительный потенциал пары FeY^- / FeY^{2-} в интервале pH 1—2,5 и 7—10 резко смещается в отрицательную область с повышением pH. В интервале pH 2,5—7 окислительно-восстановительный потенциал почти постоянен. Поскольку FeY^{2-} является достаточно сильным восстановителем при pH > 2, ионы H^+, освобождающиеся при получении FeY^- взаимодействием эквивалентных кол-в $FeCl_3$ с комплексом **III**, нейтрализуют до pH 2,5 ацетатом натрия. Во избежание окисления FeY^{2-} кислородом воздуха при титровании через р-р пропускают медленный ток N_2; перемешивание осуществляют магнитной мешалкой. Анод и индикаторный электрод изготавливают из Pt. Титрование производят при токе 4 или 43 *ма*, применяя соответственно 0,05 или 0,1 *M* р-р FeY^-. При этом сначала выполняют предварительно титрование после добавления небольшого произвольного кол-ва анализируемого р-ра. Затем добавляют анализируемую пробу и снова титруют. По расстоянию между обеими конечными точками находят содержание Fe^{3+} в р-ре. Хроматы и перманганаты окисляют органич. часть FeY^- и потому не могут быть определены этим методом. Р-ция с UO_2^{2+} и VO_3^- протекает очень медленно и потому непригодна для прямого определения этих ионов. В этом случае авторы допускают возможность обратного титрования. Н. П.

75296. **Объемное определение железа в присутствии титана. Акст, Леруа** (Miareczkowe oznaczanie żelaza w obecności titanu. Axt M., Leroy M.), Przegl. geol., 1956, № 3, 125 (польск.)

75297. **Иодометрическое определение железа. Патнайк, Махапатра, Чиранджиби** (On the estimation of iron by iodometry. Patnaik D., Mahapatra G., Chiranjeebi A.), Current Sci., 1956, **25**, № 2, 55 (англ.)

Предложен простой и быстрый метод иодометрич. определения Fe с использованием Cu_2J_2 в качестве катализатора. К 25 *мл* р-ра, 0,1—0,3 *M* по Fe^{3+} и 0,1 н. по к-те, добавляют 2 *мл* 6 н. $HClO_4$ и 4 *г* твердого KJ. Титруют обычно 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ с крахмалом в качестве индикатора. При определении более низких кон-ций Fe^{3+} увеличивают кол-во KJ и уменьшают кол-во $HClO_4$; титруют 0,05 н. или 0,025 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Описанный метод так же точен, как и бихроматный при использовании в качестве индикатора N-фенилантраниловой к-ты. Т. М.

75298. **Определение никеля в окисных пленках на металлическом никеле. Браммет, Хольвег** (Determination of nickel in oxidized films on nickel metal. Brummet B. D., Hollweg R. M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 887—888 (англ.)

При окислении металлич. Ni на воздухе и при его электролитич. обработке в забуференном боратной смесью р-ре $NiSO_4$, образуются пленки, легко растворяющиеся в 2%-ной HCOOH или 0,5%-ном KCN. В то время как HCOOH медленно растворяет и металл-субстрат, KCN в отсутствие кислорода на него не действует, но количественно снимает окисную пленку. Образующийся при растворении пленки в 0,5%-ном KCN комплексный цианид никеля имеет 3 резко выраженных максимума поглощения УФ-света при 208, 268 и 286 *мμ* и 1 небольшой максимум при 310 *мμ*. При 268 *мμ* и конц-ии Ni от $2 \cdot 10^{-7}$ до $25 \cdot 10^{-7}$ *г/мл* закон Бера выполняется, что можно использовать для определения Ni в составе окисной пленки после ее растворения в 0,5%-ном KCN. Для выполнения определения Ni, окисную пленку которого нужно анализировать, погружают на 2—5 мин. в 0,5%-ный KCN, предварительно освобожденный от O_2 10-минутным пропусканием N_2. По окончании растворения прекращают ток N_2, если нужно, разбавляют полученный р-р 0,5%-ным KCN и спектрофотометрируют при 268 *мμ*. Метод можно использовать для изучения скорости коррозии металлич. Ni. Н. П.

75299. **Титрование никеля этилендиаминтетрауксусной кислотой при pH 2,8. Хар, Базан** (The titration of nickel with EDTA at pH 2.8. Haar K. Ter, Bazen J.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 5, 409—413 (англ.; рез. нем., франц.)

Объемное определение Ni при помощи этилендиаминтетрауксусной к-ты (**I**) основано на оттитровывании ее избытка р-ром $Th(NO_3)_4$ при pH ~ 2,8 в присутствии ализарина S в качестве индикатора. К р-ру, содержащему 30—120 *мг* Ni, добавляют небольшой избыток (1—5 *мл*) 0,05 *M* **I**, разбавляют смесь до 100 *мл* и нейтрализуют 2 н. NH_4OH по бумажке конго красный. Затем добавляют по 5 *мл* 2 *м* $CH_2ClCOOH$ и 1 *м* CH_3COONa, измеряют pH и при необходимости доводят его добавлением NH_4OH или 2 н. HCl до 2,7—2,9. После добавления 1,5 *мл* 0,1%-ного р-ра ализарина S немедленно оттитровывают избыток **I** 0,05 *M* $Th(NO_3)_4$ до изменения зеленой окраски в коричневую. Погрешность ⩽ 0,3 *мг*. Присутствие ⩽ 10 *мг* Co на точность не влияет. Описан приближенный метод определения константы комплексообразования Th-соли **I**, основанный на измерении экстинкции р-ра Ni-соли **I**, к которому добавляют Th^{4+}. Б. Т.

75300. **Изменение окраски смеси хлорида трехвалентного железа и роданида аммония во времени. Гиани, Мисра** (Time variation of the colour in mixtures of ferric chloride and ammonium thiocyanate. Gyani B. P., Misra Rani, Miss), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 3, 160—166 (англ.)

Произведено исследование изменения окраски смеси $FeCl_3$ с NH_4SCN во времени. Отмечено самопроизвольное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+}, на которое не влияет свет. Добавление к-т сначала углубляет окраску, затем она бледнеет. Увеличение конц-ии NH_4SCN также углубляет окраску, и ослабление окраски замедляется. При бо́льших конц-иях окраска стабилизируется. Существующие теории ослабления окраски вследствие диссоциации двойной соли $Fe(SCN)_3 \cdot 9KSCN$, восстановления $Fe(SCN)_3$ до $Fe(SCN)_2$, гидролиза $Fe(SCN)_3$ до $Fe(OH)_3$ и т. д. не дают объяснения наблюдаемым явлениям. М. П.

75301. **Комплексометрическое определение никеля, магния, цинка и марганца в присутствии титана. Добкина Б. М., Петрова Е. И.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 525—527

Для определения Ni в присутствии Ti навеску 0,5 *г* растворяют при нагревании в 50 *мл* HCl (уд. в. 1,19), добавляют ⩽ 10 капель HNO_3 (уд. в. 1,4) до исчезновения фиолетовой окраски, кипятят для удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют до 250 *мл* разб. HCl (1 : 99). 25 *мл* полученного р-ра разбавляют до ~ 100 *мл*, приливают 2 *мл* 50%-ного р-ра винной к-ты, нейтрализуют по лакмусу NH_4OH и добавляют избыток 1—2 *мл*. Затем вводят ~ 0,4 *г* мурексида (1 : 500 с. NaCl), помешивают 2—3 мин. до появления яркой розовато-желтой окраски и титруют 0,05 или 0,025 *M* р-ром комплексона III (**I**) до розовато-фиолетовой окраски. 1 *мл* 0,025 *M* р-ра **I** эквивалентен 1,467 *мг* Ni. При определении Mg или Zn добавляют 3 *мл* избытка NH_4OH. Если определяют только Mg, вводят 1 *мл* 10%-ного р-ра гидроксиламина и ~ 0,2 *г* эриохром черного Т (1 : 200 с NaCl). Титруют при перемешивании до сине-голубой окраски. Из общего числа *мл*, израсходованных на титрование, вычитают 0,05 *мл*. 1 *мл* 0,025 *M* р-ра **I** эквивалентен

0,608 *мг* Mg и 1,634 *мг* Zn. Содержание Fe должно быть ⩽ 0,5% (по отношению к общей навеске). При определении Mn вместо гидроксиламина после добавления эриохром черного Т вводят 2—3 *мг* аскорбиновой к-ты до появления виннокрасной окраски; 1 *мл* 0,025 *М* р-ра I эквивалентен 1,373 *мг* Mn. Содержание Fe должно быть ⩽ 1%. Титрование по точности не уступает методу Фольгарда и точнее фотоколориметрического. М. П.

75302. Полярографическое определение кобальта в присутствии никеля. Мейтс (Polarographic determination of cobalt in presence of nickel. Meites Louis), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 404—406 (англ.)

Полярографическое определение Co в присутствии Ni включает окисление Co(2+) до Co(3+) избытком $KMnO_4$ и разрушение избытка $KMnO_4$ при помощи $[H_3NOH]_2SO_4$. К двум навескам по 2,5 *г* соли Ni добавляют по ~50 *мл* воды, 2—3 *г* NH_4Cl и ~10 *мл* конц. NH_4OH. В одну колбу добавляют 2 *мл* насыщ. р-ра $KMnO_4$; через 1—2 мин. появляется помутнение за счет MnO_2. При образовании осадка, указывающего на присутствие As, Sb, Cu или Mn, добавляют еще $KMnO_4$ до пурпурной окраски р-ра. Затем в каждую колбу добавляют по 2 *мл* насыщ. р-ра $[H_3NOH]_2SO_4$ и 1 *мл* 0,2%-ного р-ра поверхностноактивного агента тритон X-100 и разбавляют р-ры до 100 *мл*. После встряхивания часть окисленного р-ра вводят в полярографич. ячейку, пропускают H_2 или N_2 и полярографируют от —0,2 до —0,8 *в* (насыщ. к. э.). Затем в ячейку вносят порцию р-ра, не подвергавшегося обработке $KMnO_4$, и полярографируют в тех же условиях. Полученная полярограмма всегда характеризуется небольшой волной примерно при —0,5 *в* (насыщ. к. э.), обусловленной восстановлением аммиачного комплекса Cu(1+), образующегося при р-ции между присутствующей в образце Cu и избытком NH_2OH. I_d измеряют по разности ординат обеих кривых при потенциале плато волны Co(3+) (примерно —0,70 *в* по отношению к насыщ. к. э.). При 0,096% Co среднеквадратичная погрешность ±2,6%. Т. Л.

75303. Разработка метода прямого спектрофотометрического определения кобальта на бумаге. Лакур, Хейндрикс (Mise au point du microdosage spectrophotométrique direct du cobalt sur papier. Lacourt A., Heyndryckx P.), Mikrochim. acta, 1956, № 9, 1389—1414 (франц.; рез. нем., англ.)

Ацетоновый р-р (1%-ный) α-нитрозо-β-нафтола (I) и его соединение с Co имеет максимум поглощения (МП) при 800 *мμ*. Поэтому избыток I оказывает небольшое влияние на пропорциональность между светопропусканием (С) и конц-ией Co в интервале 3—5 γ. Пятно комплексного соединения Co с I на бумаге, помещенной в воду или р-р реактива, также имеет МП при 800 *мμ*. Однако наибольшее различие оптич. плотности (ОП) комплекса в р-ре и на бумаге наблюдается при 850 *мμ*. При этой длине волны в интервале 0,1—3γ Co ОП линейно изменяется с конц-ией Co. Для данного кол-ва Co величина С комплекса зависит от способа определения поправки на контрольный опыт, способа проявления пятна комплекса на бумаге (описаны 4 различных способа) и метода измерения. Для получения воспроизводимых результатов измерения производят на полоске бумаги, кондиционированной и рекондиционированной в течение дня и ночи при относительной влажности 52%. Аналогично измеряют поправку на контрольный опыт, которую вводят для каждой серии определений. В этом случае погрешность определения 3γ Co не превышает 3%. В результате хроматографич. отделения Co от Cu и Zn линейная зависимость между ОП и конц-ией Co не нарушается, но воспроизводимость результатов улучшается. Размеры окрашенных пятен после хроматографирования при содержании 1—3 γ Co в 0,01 *мл* р-ра постоянны. С увеличением объема пробы размер пятна после хроматографирования возрастает. Этот факт не препятствует колич. определению Co в пробах различных объемов, если пятно после хроматографирования спектрофотометрируют целиком. Н. П.

75304. Количественное хроматографическое определение кобальта в электролитах для получения цинка. Берторелле, Палья (Dosaggio cromatografico quantitativo del cobalto negli elettroliti per zinco. Bertorelle Eugenio, Paglia Ernestina), Chimica e industria, 1956, 38, № 5, 384—385 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Zn-электролит для совместного осаждения Mn и Co должен содержать ⩾ 0,05 *мг/л* Co и 5 *г/л* Mn (в форме $MnCl_2$, полученного восстановлением $KMnO_4$ с помощью HCl). К 1 *л* исследуемого р-ра добавляют 100 *г* NH_4Cl, доводят до кипения, прекращают нагревание, добавляют небольшой избыток NH_4OH до слабого потемнения р-ра и 5 *г* $NaHSO_3$, причем образуется коричнево-черный осадок. 5 мин. кипятят и через 2 часа фильтруют через воронку Бюхнера. Осадок разлагают при нагревании 30 *мл* конц. HCl. Через 15 мин. добавляют 5—6 *мл* конц. HNO_3. Смесь разбавляют до 10—15 *мл* и фильтруют через тигель Гуча; осадок промывают. Фильтрат выпаривают на песчаной бане до нескольких *мл*, разбавляют до 10 *мл* и каплю р-ра наносят на хроматографич. бумагу. Проявляют смесью 85% ацетона, 5% метилэтилкетона, 5% воды и 5% конц. HCl, 3 часа сушат на воздухе, опрыскивают смесью 0,5 *г* нитрозо-R-соли, 100 *мл* глицерина, 100 *мл* спирта и 1 *мл* HCl. Снова оставляют на 15 мин. на воздухе и с помощью электрофотометра сравнивают полосу Co со стандартной шкалой (градуированной на 0,5—2 γ Co). Продолжительность определения ~ 6 час. М. П.

75305. Определение кобальта в высоколегированных сталях и магнитных сплавах. Касси (The determination of cobalt in highly alloyed steels and magnet alloys. Cassy F.), Chemistry and Industry, 1956, № 16, 305—307 (англ.)

Пробу сплава растворяют в HCl, окисляют HNO_3 и р-р разбавляют. К 100 *мл* р-ра, содержащего ~ 0,025 *г* Co, добавляют 30 *мл* р-ра лимонной к-ты (500 *г/л*) и 50%-ный NH_4OH до щел. р-ции по лакмусу. Разбавляют до 300 *мл*, добавляют горячий р-р фенилтиогидантоиновой к-ты (2 *г* в 60 *мл* горячей 50%-ной смеси спирта с водой) и кипятят 1 мин. Выдерживают в теплом месте 5 мин. и фильтруют через ватман № 541, промывая ⩾ 6 раз горячей водой. Фильтр с осадком переносят в стакан, где производили осаждение, и обрабатывают H_2SO_4 (10 *мл*) и HNO_3, выпаривая и вновь добавляя HNO_3 до удаления органич. в-в (для ускорения вводят небольшое кол-во H_2O_2). Затем р-р разбавляют до 60 *мл*, нейтрализуют избыток к-ты NH_4OH, слегка подкисляют разб. H_2SO_4 и охлаждают. К 200 *мл* цитратно-сульфатного р-ра (500 *г* лимонной к-ты и 400 *г* $(NH_4)_2SO_4$ добавляют к небольшому кол-ву воды, приливают 1575 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,880), охлаждают и разбавляют до 2,5 *л*), добавляют 150 *мл* воды, опускают в стакан электроды (каломельный и платиновый) и приливают ~ 26 *мл* титрованного р-ра $K_3Fe(CN)_6$. Отмечают отклонение гальванометра за счет изменения потенциала и оттитровывают стандартным р-ром Co до тех пор пока добавление 1 капли не вызовет изменения потенциала. Погрешность определения ±1%. М. П.

75306. Образование внутрикомплексных соединений (этилендинитрил) тетрауксусной кислоты с металлами группы платины. Спектрофотометрическое определение иридия. Мак-Невин, Криг (Ethylenedinitrilotetraacetic acid chelation of platinum group metals. Spectrophotometric determination of iridium. MacNevin William M., Kriege Owen H.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 16—18 (англ.)

При содержании хлорида Ir(3+) р-р нагревают 1 час

на водяной бане и медленно пропускают Cl_2. Избыток Cl_2 удаляют 5-минутным кипячением. Добавляют двузамещенную Na-соль (этилендинитрил) тетрауксусной к-ты (**I**) из расчета 2—3 ммоля на 1 ммоль Ir (4+), доводят pH до 11,4—12,6 с помощью KOH. Разбавляют до содержания Ir (4+) 5—60 γ/*л*, нагревают 10 мин. на водяной бане при 80—90°, охлаждают до 18—20° и спектрофотометрируют в 1-*см* кювете при 313 *м*μ в кварцевом спектрофотометре Бекмана, модель DU. Окраска устойчива 12 час. Преимущество метода: чувствительность, практически линейная зависимость между конц-ией Ir и поглощением в области 2,5—75 γ/*л*, быстрота р-ции, стойкость окраски, избыток **I** не требует разрушения, SO_4^{2-} не мешает, анализ можно вести в сильно щел. р-рах, для которых другой метод неприменим. Недостатки — необходимость отделения Ir от других металлов группы Pt, вредное влияние NO_3^- (в его присутствии такие же кол-ва NO_3^- добавляют к стандартным р-рам). Погрешность определения 0,006 γ/*л* (при конц-ии Ir 10,12 γ /*л*). М. П.

75307. Взаимодействие элементов группы платины с 1,2,3-бензотриазолом. Вильсон, Вильсон (Interaction of platinum group elements with 1,2,3-benzotriazole. Wilson Ray F., Wilson Louberta E.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 93—96 (англ.)

1,2,3-бензотриазол (**I**) количественно осаждает Pd. При добавлении избытка **I** к р-ру $PdCl_2$, забуференному $CH_3COOH — CH_3COONa$, в отсутствие или в присутствии комплексона III (**II**), образуется белое комплексное соединение $Pd(C_6H_4NHN_2)_2Cl_2$. При избытке палладия образуется красновато-бурое соединение $Pd(C_6H_4NHN_2)Cl_2$. Осадки практически нерастворимы в минер. к-тах и в большинстве органич. р-рителей. Ru и Os в отсутствие **II** дают с **I** при комнатной т-ре соответственно интенсивно красное и светложелтое окрашивание, при нагревании переходящее в голубовато-зеленое и оранжевое; в присутствии **II** оба элемента не дают видимых р-ций, но при стоянии Ru медленно образует бурый осадок. Другие платиновые металлы не дают видимой р-ции с **I** в отсутствие и в присутствии **II** (при комнатной т-ре). Rh (3+) и Pt (2+) в отсутствие **II** взаимодействуют очень медленно с образованием суспендированного осадка, в присутствии **II** Rh не дает видимой р-ции, а Pt (2+) образует муть при стоянии. Разработаны методы весового и амперометрич. определения Pd в виде $PdCl_2$ в забуференном р-ре CH_3COOH-CH_3COONa (ион CH_3COO^- благоприятствует коагуляции осадка) при помощи **I**. Осадок высушивают 30 мин. до постоянного веса при 110°. Фактор пересчета на Pd 0,2566. При определении 3—60 *мг* Pd средняя ошибка менее 0,1 *мг*. Не мешают небольшие кол-ва Pt(4+), Ir(4+), Rh(3+), Os(8+), Ru(3+), Fe(3+), Al, Zn, Mg, Ni, Co (в присутствии **II**). Не мешают умеренные кол-ва SO_4^{2-}, NO_3^-. Мешают Pt(2+) и Au(3+). Амперометрич. титрование 0,2—6 *мг* Pd выполняется при потенциале — 0,5 *в* относительно насыщ. к. э. на фоне ацетатного буферного р-ра; при этом образуется $Pd(C_6H_4NHN_2)Cl_2$ (при титровании **I** р-ром $PdCl_2$ образуется $Pd(C_6H_4NHN_2)_2Cl_2$). При титровании 0,2 *мм* и более конц. р-ра $PdCl_2$ относительная ошибка равна ±0,3%. В присутствии Os(8+), Ru(3+), Ni получаются недостаточно точные результаты. В присутствии Fe(3+) и Au(3+) расходуется больше реактива, чем требуется по теории. Не мешают умеренные кол-ва Co и Ir. Не мешают Pt(4+), Pt(2+), Rh(3+), Cr(3+), Al, Ca, Mg, SO_4^{2-} и NO_3^-. В. С.

75308. 3-окси-1,3-дифенилтриазин как реактив на палладий. Согани, Бхаттачария (3-hydroxyl-1,3-diphenyltriazine as reagent for palladium. Sogani N. C., Bhattacharya S. C.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 81—83 (англ.)

3-окси-1,3-дифенилтриазин (**I**) $C_{12}H_{11}N_3O$ осаждает Pd^{2+} в виде комплекса $(C_{12}H_{10}N_3O)_2Pd$ при pH 1,6—8. Комплекс представляет желтовато-бурое в-во, очень хорошо растворимое в $CHCl_3$ и бензоле, заметно растворимое в эфире и ацетоне и очень мало — в спирте. Т. пл. 252° (после перекристаллизации из ацетона) без заметных признаков разложения. Максимумы абсорбции р-ра **I** в спирте находятся при 239, 284 и 350 *м*μ (lgE = 4,096; 3,668; 4,276 соответственно), а $(C_{12}H_{10}N_3O)_2Pd$ — при 225, 255 и 413 *м*μ (lgE = 4,5847, 4,5847, 4,3835). При весовом определении Pd^{2+} и его отделении от Ni, Co, Zn, Al, Cr, Cd, Mn, Sb(3+), Bi, As(3+), Be, U, Fe(2+), Fe(3+), Zr, Ce(4+), Pt(4+) палладий осаждают при pH 2—2,5 небольшим избытком **I** (для повышения его специфичности и облегчения удаления избытка реактива гидролизом). Осадок легко отфильтровывается. Его высушивают 30—45 мин. при 120—130° до постоянного веса и взвешивают. Фактор пересчета на Pd 0,2009. При определении 10—25 *мг* Pd получены хорошие результаты. Хотя Au(3+), Ag и Os(4+) не образуют комплексов с **I**, однако, они мешают вследствие восстановления до элементарного состояния. Мешает Sn(2+), так как оно восстанавливает Pd(2+) до металла. Реактив во многих отношениях превосходит диметилглиоксим. Синтезирован **I** из фенилгидроксиламина и бензолдиазонийхлорида (светложелтые кристаллы, т. пл. 119,5—120°). В. С.

75309. 4-метил и 4-изопропил-1,2-циклогександиондиоксим-реактивы для весового определения никеля и палладия. Банкс, Хукер (4-methyl- and 4-isopropyl-1,2-cyclohexanedionedioxime. Gravimetric reagents for nickel and palladium. Banks Charles V., Hooker Donald T.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 79—61 (англ.)

4-метил-1,2-циклогександиондиоксим (**I**) растворим в воде (3,4 *г/л* при 25°), количественно осаждает Ni^{2+} при pH 3—7, осадок не загрязнен избытком реактива, легко отфильтровывается, не ползет и имеет высокий эквивалентный вес. Хотя Ni^{2+} количественно осаждается и при pH > 7, но в этом случае образуется объемистый и более труднообрабатываемый осадок. **I** пригоден для весового определения Pd^{2+}. 4-изопропил-1,2-циклогександиондиоксим (**II**) несколько менее растворим в воде (0,75 *г/л* при 25°) и более пригоден для определения небольших кол-в Ni^{2+} и Pd^{2+}. Осадки никеля с **I** или **II** (полученные в присутствии CH_3COONH_4) промывают водой, высушивают 2 часа при 105° и взвешивают. Фактор пересчета на Ni при осаждении **I** равен 0,1590, при осаждении **II** 0,1380. При определении 1—60 *мг* Ni в синтетич. смесях, сталях и алюминиевом сплаве получены хорошие результаты. Избыток **I** до 300% практически не влияет на точность. На определение Ni при помощи **I** не влияет присутствие по 1 *г* ацетата, хлорида, нитрата, перхлората, сульфата, тартрата, цитрата, сульфосалицилата и роданида. Первые 6 анионов не мешают определению Ni также при помощи **II**. Не мешают Al, NH_4, Sb(3+), Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Ce(3+), Cr(3+), Co, Cu, Fe, La, Pb, Li, Mg, Mn, Pd, Pt(2+), Rh, Ru(3+), Ag, Sr, Th, Ti(3+), U, V(4+), Zn. Для маскировки Al, Sb(3+), Bi, Cr(3+) и Fe(3+) прибавляют тартрат, а для Co, Cu и Pd соответственно — цианид, роданид и аммиак. **I** количественно осаждает Pd^{2+} при pH 0,7—5, но при его весовом определении осаждают при pH 1—1,5. Осадок с **I** или **II** промывают водой, высушивают 2 часа при 105° и взвешивают. Фактор пересчета на Pd 0,2558 для **I** и 0,2255 для **II**. При определении 6—50 *мг* Pd при помощи **I** и 1—5 *мг* при помощи **II** получены точные результаты. При осаждении Pd^{2+} при помощи **I** и **II** не влияют по 1 *г* ацетата, хлорида, нитрата, перхлората, сульфата, сульфосалицилата, тартрата. Практически не влияют по 1 *г* Al, Sb(3+), Ba, Be, Bi (в отсутствие Cl^-), Cd, Ca, Ce(3+), Fe(3+), Co, Fe(2+), Fe(3+) (в присутствии тартрата), La, Pb, Li,

Mg, Mn, Pt(2+), K, Rh, Ru(3+), Ag (в отсутствие Cl^-), Na, Sr, Th, Ti(3+), U, V и Zn. Немного влияют Ir(3+), Ni, Nb (в присутствии оксалатов) и Zr. **I** и **II** восстанавливают Au(3+) до металла. Большие кол-ва высокозарядных ионов (Al^{3+}, Th^{4+}) понижают результаты определения небольших кол-в (2 *мг*) Pd. В. С.

75310. Колориметрическое определение шестивалентного осмия с 1-нафтиламин-3, 5, 7-трисульфокислотой. Уингфилд, Йо (Colorimetric determination of osmium (VI) with 1-naphthylamine-3,5,7-trisulfonic acid. Wingfield Henry C., Joe John H.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 5, 446—451 (англ.; рез. нем., франц.)

Колориметрический метод определения Os в шестивалентном состоянии основан на образовании устойчивого фиолетового комплекса с 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислотой (**I**). Установлено, что комплекс образуется в результате р-ции осмата с аминогруппами при молярном соотношении реагента и осмата 2 : 1. Основные преимущества предложенного метода: простота выполнения, высокая чувствительность (1 ч. Os в 15 млн. ч. р-ра) и слабая кислотность среды (pH 1,5). Цветная р-ция получается только для Os (6+). Р-р **I** сильно поглощает только при длине волны меньше 450 *mμ*; максимум поглощения окрашенного комплекса находится при 560 *mμ*. Это позволяет вводить даже семикратный избыток реагента. Среда р-ра сильно влияет на окрашивание: при добавлении **I** к р-ру осмата возникает пурпуровая окраска, переходящая в фиолетовую при pH 1, в синюю при более высоких значениях pH и в бледно-зеленую при pH 10—11. Интенсивность окраски возрастает в течение 4 час. после смешивания, а затем остается почти постоянной в течение месяца. Максим. окраска наблюдается при pH 1,5. Р-ры подчиняются закону Бера. При 35° интенсивность окраски и поглощение несколько выше, чем при 15°, но определение можно производить при комнатной т-ре. Подкисление испытуемого р-ра до pH 1,5 следует производить после достижения максим. окраски. Определению мешают следующие ионы: Ru^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}; Ir(4+); Pt(4+), Al^{3+}, VO^+, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ag^+. Для отделения Os применяют дистилляцию и экстракцию $CHCl_3$. В обоих случаях Os получается в 8-валентной форме, а попытки количественно превратить его в 6-валентную форму окончились безуспешно. А. Ш.

75311. Аналитическое определение радиоактивного родия в продуктах деления. Кимура, Икэда, Йосихара (核分裂生成物中の放射性ロジウムの分析化學的研究 . 木村健二郎, 池田長生, 吉原賢二), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, 1955, **19**, № 12, 913—917 (япон.; рез. англ.)

Отделение Rh от Ru выполнено с помощью колонки, наполненной катионообменной смолой дауэкс-50. Этим способом было подтверждено наличие Rh^{103m} в радиоактивном пепле, выпавшем после атомного взрыва на острове Бикини. Н. П.

75312. Определение углерода и водорода в самопроизвольно воспламеняющихся газах. Брэдли (Determination of carbon and hydrogen in spontaneously flammable gases. Bradley Howard B.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2021—2022 (англ.)

Для анализа силансодержащих газовых смесей предложен метод сожжения, исключающий опасность взрыва и основанный на последовательном смешении малых порций анализируемого газа с большим избытком O_2. Применяемый прибор сходен с используемым при стандартном полумикросожжении (Niederl J. B., Niederl Victor, Organic Quantitative Microanalysis, 2nd ed., New York, Wiley, 1942, 101 pp.; Pregl Fritz, Quantitative Organic Microanalysis, 4th. engl. ed., Philadelphia, Blakiston, 1946, 33 pp.), за исключением того, что трубка для сожжения изготовлена из прозрачного плавленого кварца, имеет внешний диам. 10,5 *мм*, внутренний диам. 8,5 *мм*, длину 30 *см* и снабжена боковым отводом с трехходовым краном. Внутри трубки находятся прокаленный асбест, Pt-сетка, Pt-катализатор, CuO-катализатор, Ag-катализатор, Ag-сетка и прокаленный асбест. Зону с Ag и CuO нагревают в печи Фишера для микросожжения; т-ра этой зоны составляет 550—650°. Зону с Pt обворачивают сеткой из Ni-Cr-сплава и нагревают горелками до 850—1000°. Для приготовления Pt-, CuO- и Ag-катализаторов пользуются соответственно р-рами хлорида и нитрата; указанными р-рами пропитывают цилиндрич. таблетки Al_2O_3 (алоксит). ~ 20 *мл* анализируемого газа разбавляют в газометре Нидерля 40—50 *мл* Ar. Газометр соединяют с трехходовым краном, систему продувают 1 час O_2, затем начинают подачу газа и O_2. Небольшие взрывы, происходящие вблизи бокового отвода, в зоне Pt-сетки, могут быть устранены уменьшением тока газа. Связи Si — H расщепляются на нагретом Pt-катализаторе. Органич. соединения окисляются на CuO-катализаторе, галогениды задерживаются на нагретом Ag-катализаторе. Описанный метод дал хорошие результаты при анализе газов, содержащих SiH_4 и $C_2H_5SiH_3$. Т. Л.

75313. Методы открытия и определения окиси углерода. Битти (Methods for detecting and determining carbon monoxide. Beatty R. L.), Bull. Bur. Mines (Wash.), 1955, № 557, 34 p. (англ.)

Критический обзор методов колич. и качеств. определения CO в воздухе и других газовых смесях. Наиболее чувствительный метод определения низких конц-ий CO в воздухе основан на восстановлении Pd^{2+}-содержащих реактивов до металлич. Pd или молибденовой сини (**I**). Хорошие результаты дает применение р-ра $PdCl_2$ + фосформолибденовой к-ты в ацетоне. Фотоколориметрируя интенсивность окраски **I**, образующейся в этом реактиве при действии CO, можно определить 0,002—0,06% CO в воздухе. Применяя индикатор из силикагеля, импрегнированного $PbSO_4 + (NH_4)_2MoO_4$, определяют до 0,001% CO. Для точного лабор. определения CO применяют метод, основанный на восстановлении J_2O_5 до элементарного J_2. Непрерывная регистрация низких конц-ий CO в воздухе осуществляется с помощью самописца. Такие приборы, используемые для автоматич. управления вентиляцией в штольнях, CO в анализируемом воздухе окисляют в присутствии гопкалитового катализатора при 100° и выделяющуюся теплоту окисления регистрируют с помощью термопар, соединенных с потенциометром. Этим способом удается определить 1—2 части CO на миллион частей воздуха. На том же принципе основаны так называемые индикаторы — портативные приборы для непрерывного определения CO и другие приборы, сигнализирующие опасные конц-ии CO в воздухе. Для непрерывной регистрации содержания CO в воздухе шахт и различных промышленных газах пользуются специфич. поглощением ИК-лучей. H_2, N_2 и O_2 не мешают определению. Описаны и другие методы, основанные: а) на взаимодействии с солями закиси меди, б) на стехиометрич. окислении CO нагретой CuO, в) на медленном сжигании CO в O_2 воздуха при накапливании Pt-нитей, г) на каталитич. сжигании CO в воздухе или O_2 в присутствии платинированного силикагеля или д) на поглощении CO кровью с образованием карбоксигемоглобина. Библ. 175 назв. Н. П.

75314. Определение углекислого газа в воде методом измерения электропроводности. Нолл, Польский (Determination of carbon dioxide in water by conductivity measurements. Noll C. A., Polsky J. W.), Tappi, 1956, **39**, № 1, 51—54 (англ.)

Метод основан на поглощении выделяемого из образца CO_2 0,1 н. р-ром $Ba(OH)_2$ (**I**) и на измерении изменения электропроводности (Э) **I** вследствие осаж-

дения $BaCO_3$. Для выделения CO_2 к анализируемой пробе добавляют 1 *мл* 5%-ной H_2SO_4 и, пропуская ток воздуха, кипятят смесь до достижения постоянной Э р-ра I. Поглощение CO_2 производят в двух последовательно соединенных склянках с р-ром I, снабженных термометром и ячейкой для измерения Э. Перед поглощением р-ром I, выделяющийся газ проходит через дрексель, заполненный р-ром $\sim$ 330 *г* CrO_3 в 1 *л* 34%-ной H_2SO_4. Если же определению подлежит углерод в составе органич. в-ва, то вводят дополнительную промывную склянку с 20%-ным KJ. Органич. в-ва в воде окисляют при кипячении хромовой к-той. 25—75 γ /*мл* C в составе растворенной винной к-ты или бифталата калия определены этим методом с относительной погрешностью $< 2\%$. Погрешность определения 22—76 *мг* CO_2 в составе Na_2CO_3 или $CaCO_3$ лежит в пределах от —0,50 до +0,65 *мг* CO_2. График зависимости изменения Э р-ра I от кол-ва поглощенного CO_2 в интервале 22—76 *мг* CO_2 прямолинеен. Н. П.

75315. Применение карбометра для ускоренного определения углерода по ходу плавки мартеновской стали. Чуб Г. Ф., Трейгер И. Н., Савранская А. П., Бабич Г. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 4, 391—397

При определении C в стали при помощи карбометра использована обратная зависимость между содержанием C в стали и э. д. с. индукции. Для определения пользуются стержнями длиной 120, диам. 12,90 ± 0,01 *мм*, отливаемыми в спец. разъемных изложницах. Толщина стенок изложниц $\geqslant$ 35 *мм*. При > 0,40% C отбирают закаленные пробы, при < 0,40% C — незакаленные. К пробе металла до заливания в изложницу прибавляют металлич. Al (0,1% или 0,2%, соответственно, в случае закаленных и незакаленных проб). Т-ра пробы при извлечении из изложницы должна составлять 900—1000° при < 1% C и 800—900° при > 1% C. Стержень (т-ра 18—20°) вставляют в отверстие карбометра. Заводят часовой механизм, устанавливают стрелку гальванометра на нуль; при замыкании постоянного магнита и пробы при остановке якоря возникает максим. напряженность поля; при повороте якоря на 90° постоянный магнит замыкается накоротко и напряженность поля изменяется. Стрелку гальванометра возвращают к нулю и находят содержание C по калибровочной кривой, построенной в координатах: C (в%) — отклонение стрелки. В присутствии >0,3% Mn, > 1% Si и др. элементов строят спец. калибровочные кривые. Сравнение полученных результатов с данными хим. анализа и металлографич. исследование показали, что для мартенсита и феррита имеет место хорошая сходимость. Определение C продолжается 1 мин. Т. Л.

75316. Цветная реакция на цианиды. Федотов В. П., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 2, 250 (рез. англ.)

Для определения CN^- предложено использовать р-цию взаимодействия хлорциана с анабазином и анилином, при которой образуется красный с желтой флуоресценцией краситель полиметинового ряда. К 5 *мл* испытуемого р-ра прибавляют 1—2 капли насыщ р-ра хлорамина и 0,2—0,3 *мл* р-ра кремнефторида анабазина (7 вес. ч. в 20 вес. ч. воды), нейтрализуют (по лакмусу), прибавляют 0,25—0,5 *мл* насыщ. р-ра $C_6H_5NH_2$ в воде и через 5 мин. подщелачивают 3—4 каплями р-ра Na_2CO_3. В присутствии CN^- появляется окраска, достигающая максимума через 5—20 мин. Затем краситель экстрагируют органич. р-рителями. Открываемый минимум $\sim$ 0,4 *мг/л* CN^-. Р-ция в предлагаемых условиях специфична. Мешает J. В. К.

75317. Определение: А. Цианистоводородной кислоты (HCN) и дициана $(CN)_2$ в газах. В. Берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ в переработанной железной руде. I—II. Хюверс (De bepaling van: A. cyaanwaterstof (HCN) en cyanogeen $(CN)_2$ in gassen. B. Berlijns blauw, $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$, in afgewerkte ijzeraarde. I—II. Huvers P. C.), Het gas, 1956, **76**, № 5, 118—122; № 6, 131—132, 134—135 (голл.)

I. В первой части настоящей серии статей описаны существующие методы определения HCN в газах, основанные на ее поглощении с образованием AgCN, $K_4[Fe(CN)_6]$, роданидов и других соединений, в том числе колориметрич. и комплексометрич. методы.

II. Описаны способы растворения проб для определения $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (при помощи HCl, р-ра KOH, р-ра NaOH, р-ра $FeSO_4$ + NaOH) и предложен метод, основанный на образовании в слабокислой среде осадка, состоящего из смеси $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Zn_2Fe(CN)_6$; кол-во $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ вычисляют на основе соотношения $Zn/Fe(CN)_6$. Т. Л.

75318. Дробное открытие ионов родана экстрагированием. Жаровский Ф. Г., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 232—233

Показана возможность дробного открытия ионов SCN^- (I) в присутствии анионов группы $AgNO_3$. Р-ция основана на экстракции $CHCl_3$ синего соединения антипирина или диантипирилметана с I в присутствии Co. Открываемый минимум соответствует 0,13 *мг/мл* I. Присутствие 650-кратного кол-ва J^- и до 2000-кратного кол-ва Br^- и Cl^- не мешает. Т. М.

75319. Определение двуокиси и окиси азота в воздухе линейно-колористическим методом. Филянская Е. Д., Тр. науч. сессии Всес. н.-и ин-та охраны труда, 1954 (1955), вып. 1, 205—209

Линейно-колористический метод определения газообразных примесей в воздухе основан на изменении окраски порошка индикаторной трубки после просасывания через последнюю исследуемого воздуха. Конц-ию примеси (в *мг/л*) отсчитывают по длине изменившего окраску столбика порошка на шкале прибора. В качестве носителя реактива выбран силикагель МСК, увлажненный до 38%; для определения NO_2 в воздухе этот носитель пропитывали спирт. р-ром дифениламина с добавкой NaCl. С увеличением конц-ии дифениламина в р-ре длина окрашенного столбика (ОС) уменьшается и нарастает интенсивность окраски (т. е. увеличивается хемосорбционная емкость). С увеличением конц-ии NaCl длина ОС увеличивается, падает интенсивность окраски (хемосорбционная емкость уменьшается); с увеличением конц-ии C_2H_5OH в р-ре длина ОС уменьшается, интенсивность его окраски нарастает (увеличивается хемосорбционная емкость). Установлена линейная зависимость длины ОС от конц-ии NO_2 в воздухе. При просасывании воздуха, содержащего 0,012 *мг/л* NO_2, в течение 5 мин. длина ОС составляет 10 *мм*. Для определения NO последний окисляют до NO_2 и измеряют его содержание в воздухе, содержащем NO_2, по разности. При конц-ии NO_2 или NO + NO_2 0,005—0,2 *мг/л* погрешность определения $\leqslant$ 10%. Т. Л.

75320. Индол-реактив на нитриты. Зеленова Т. К., Каранович Г. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1956, № 21, 55—56

При взаимодействии между индолом и NO_2^- образуется нитрозоиндол, окрашенный в красный цвет. Р-цию ведут в среде 0,1—0,3 *М* по H_2SO_4; к р-ру навески нитрата щел. металла или NH_4^+ в 40 *мл* воды прибавляют 1 *мл* 0,015%-ного р-ра индола и 0,75 *мл* конц. H_2SO_4. Через 10—15 мин. интенсивность окраски измеряют на фотоколориметре с зеленым фильтром (520 *мμ*) или пользуются шкалой эталонов. Окраска стабильна 1 час; окислители не мешают. Чувствительность р-ции 0,0003 *мг* NO_2^- в 40 *мл*, предельное разбавление 1 : 133 000 000. 5 γ NO_2^- определяют в 3 *г* нитрата с погрешностью $\leqslant$ 4%. Т. Л.

75321. Кулометрическое титрование аммиака гипобромитом. Арканд, Свифт (Coulometric titration of ammonia with hypobromite. Arcand G. Myron,

Swift Ernest H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 1, 440—443 (англ.)

Метод основан на окислении аммиака до элементарного N_2. Окислителем служит гипобромит, образующийся из электролитически выделяемого Br_2. В щел. р-рах бром выделяется с эффективностью по току 100%. В качестве индикаторных электродов используют Pt-пластинки 2 × 2,5 *см*. Индикаторный потенциал поддерживают на уровне 150 *мв*, так как при этом потенциале индикаторный ток является линейной функцией конц-ии. Подлежащий титрованию р-р должен иметь pH 8,5. Такой р-р готовят смешением 15,0 *мл* воды, 15,0 *мл* боратного буферного р-ра с pH 8,9, 10 *мл* 5 *M* NaBr и 10,0 *мл* стандартного р-ра NH_4Cl. Во избежание потерь NH_3 р-р NH_4Cl добавляют непосредственно перед началом определения. С выделением брома индикаторный ток повышается до 20 *μа* и остается на этом уровне почти на протяжении всего титрования. Вблизи конца титрования (КТ) ток начинает увеличиваться. Как только скорость возрастания тока достигнет 1 *μа* за 5 сек., титрование прекращают (обычно за 5—15 сек. до КТ). В щел. среде КТ не удается определить с достаточной воспроизводимостью. Поэтому для определения КТ выжидают, пока ток достигнет постоянного значения <10 *μа* и продолжают выделение брома до стабилизации тока на уровне ~ 10 *μа*. Затем к р-ру приливают 2 *мл* $HClO_4$ и определяют КТ, снова выделяя бром до достижения определенного тока. Метод позволяет определить 14—230 γ NH_3 с максим. погрешностью 0,4 γ. $CuSO_4$ и $Hg(NO_3)_2$ не мешают определению. Селениты восстанавливают гипобромит и потому должны быть удалены перед определением NH_3. Полное восстановление селена металлич. свинцом в сернокислом р-ре длится 4 дня. Во избежание потерь NH_3 и для предотвращения р-ций окисления NH_3 до N_2O и окисления-восстановления BrO^- до BrO_3^- и Br^- титрование NH_3 нужно проводить точно при pH 8,5. Н. Г.

75322. Титрование гидразина и его производных при помощи нитрита натрия. Вултерин, Зыка (Titrace hydrazinu a jeho derivátů dusitanem sodným. Vulterin Jaroslav, Zýka Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 364—369 (чеш.)

В кислом р-ре титрование N_2H_4 (**I**) р-ром $NaNO_2$ (**II**) протекает на холоду мгновенно и количественно по общему ур-нию $N_2H_4 + 2HNO_2 = N_2 + H_2N_2O_2 + 2H_2O$, $H_2N_2O_2 = N_2O + H_2O$. При титровании образуются также высшие окислы азота, но на колич. течение р-ции это не оказывает влияния. Р-ция протекает лучше всего в среде 7—10%-ной HCl, 15—30%-ной $HClO_4$ и 50%-ной H_3PO_4; конечную точку находят потенциометрич. путем. При применении 10—12%-ной H_2SO_4 потенциал устанавливается в течение 2 мин. и величина потенциала в точке перегиба составляет +570 *мв* (по отношению к насыщ. к. э.). Титрованный р-р **II** (0,1 *M*) при хранении в бутыли из темного стекла достаточно стоек. При применении 0,01 н. р-ра **II** можно выполнить определение 0,1—1 γ **I**. Определению не мешает 100-кратный избыток NO_3^- и NH_4-солей; $CO(NH_2)_2$ и NH_2OH мешают. Фенилгидразин (**III**) после растворения в спирте определяют с помощью **II** в 10%-ной HCl. Ввиду того, что на 1 моль **III** расходуется 1 моль **II**, предполагается образование фенилнитрозогидразина, легко превращающегося в соответствующий азид или амин и N_2O. Потенциал в точке перегиба +520 *мв*. Сходным способом определяют семикарбазид. Р-ция протекает по ур-нию $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + HNO_2 = N_2O + 2NH_3 + CO_2$ (в среде 10—15%-ной HCl, а также и с 0,01 н. р-рами **II**). Потенциал в точке перегиба +680 *мв*. Аналогично реагирует тиосемикарбазид в 1—5%-ной HCl или H_2SO_4, 20—30%-ной H_3PO_4, 1—15%-ной $HClO_4$; потенциал в точке перегиба +580 *мв*. Jiří Horáček

75323. Фотометрическое определение кремния и фосфора в форме их молибденовых комплексов. Применение к определению кремния и фосфора в стали. Жан (Étude du dosage du silicium et du phosphore par photométrie de leurs complexes molybdiques. Application au dosage du silicium et au dosage du phosphore dans les aciers. Jean M.), Chim. analyt., 1956, **38**, № 2, 37—49 (франц.)

Экспериментально изучены условия получения кремнемолибденовой (**I**) и фосфорномолибденовой к-ты (**II**). Доказано полярографич. методом наличие двух модификаций **I**: α и β. β-**I** сильнее поглощает световые лучи, чем α-**I**. β-**I** образуется при pH 1,5—2, а α-**I** — при более низкой кислотности. При выдержке α-**I** переходит в β-**I**. Обе модификации имеют одинаковый стехиометрич. состав $MoO_3 : SiO_2 = 12$. **II**, полученная в присутствии 1 н. H_2SO_4, отвечает стехиометрич. составу $MoO_3 \cdot P_2O_5 = 12$. Описан метод определения P в стали. 1 *г* стали обрабатывают 20 *мл* смеси к-т ($HClO_4$, уд. в. 1,61, 75 *мл*; HNO_3, уд. в. 1,33, 55 *мл*; HCl уд. в. 1,18, 20 *мл*). Нержавеющую сталь растворяют в 10 *мл* HCl, уд. в. 1,18. Выпаривают до белых паров, прибавляют 30 *мл* воды, нагревают до кипения, охлаждают и разбавляют до 100 *мл*. Фильтруют, отбирают 10 *мл*, прибавляют 10 *мл* р-ра $Na_2S_2O_5$ (200 *г/л*), кипятят 1 мин., охлаждают. Нейтрализуют р-ром NaOH (400 *г/л*) до осаждения $Fe(OH)_3$, прибавляют 5 *мл* 12 н. H_2SO_4 (осадок полностью растворяется). Прибавляют 5 *мл* р-ра Na_2MoO_4 (20 *г/л*), 5 *мл* р-ра аскорбиновой к-ты (22 *г/л*) и разбавляют до 50 *мл*. Нагревают 5 мин. на водяной бане, охлаждают. Для построения калибровочной кривой употребляют чистое Fe (полученное восстановлением H_2) и прибавляют 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 *мл* р-ра Na_2HPO_4 (0,240 *г/л*); 1 *мл* р-ра содержит 0,0000208 *г* P). Фотометрируют при 670 *мμ*. Ю. М.

75324. Колориметрическое определение фосфорной кислоты с тиомочевиной. Мещеряков А. М., Изв. Отд. естеств. наук АН Тадж. ССР, 1956, № 13, 17—28

Для определения PO_4^{3-} колориметрич. способом к анализируемому р-ру, содержащему 0,02—0,06 *мг* P_2O_5, добавляют 2—3 капли р-ра индикатора α-динитрофенола и 1%-ную H_2SO_4 до исчезновения окраски. При кислой р-ции р-ра после добавления индикатора сначала добавляют 1%-ный р-р щелочи до появления слабожелтой окраски, затем к-ту до ее исчезновения. Затем добавляют 2 *мл* молибдатного реактива (содержащего в 500 *мл* водн. р-ра 3,762 *г* MoO_3 или 4,232 г H_2MoO_4, растворенных в 75 *мл* H_2SO_4, уд. в. 1,785), 2 *мл* 5%-ного р-ра $CS(NH_2)_2$ и разбавляют до 40 *мл*. Анализируемый, а также стандартные р-ры (из KH_2PO_4), содержащие 0,02 и 0,04 или 0,05 *мг* P_2O_5 р-рами, после 30 мин. нагревания при 80—90° и охлаждения, разбавляют до 50 *мл* и калориметрируют. Описан способ определения фосфатов с восстановителем, состоящим из $CS(NH_2)_2$ и $SnCl_2$, позволяющим без нагревания быстро получить фосфорномолибденовую синь, устойчивую в течение 6—8 часов. Б. Т.

75325. Определение фосфористого водорода в ацетилене. Стрижевский И. И., Зайцева В. П., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 546—547

C_2H_2 (**I**) из прибора для определения литража карбида пропускают через 2 газопромывалки, содержащие р-р $Cd(CH_3COO)_2$ и дистилл. воду. Затем **I** отбирают в газометр, заполненный 25%-ным NaCl, насыщ. **I**. В пробирку длиной 150 *мм*, диам. 15 *мм* наливают 10 *мл* реактива (15 *г* KCl растворяют в 200 *мл* воды, добавляют небольшими порциями 10,9264 *г* $HgSO_4$, разбавляют до 1 *л* и алкалиметрически определяют Hg), опускают в нее соединенную с газометром стеклянную трубку (внутренний диам. 5 *мм*) с оттянутым концом (диам. отверстия 0,5—0,7 *мм*) и пропускают **I** со скоростью 0,2—0,3 *л/мин*. Давление регулируют так, чтобы реак-

тив не выбрасывало из пробирки. I пропускают, пока не исчерпается поглотительная способность р-ра (проверка фильтровальной бумажкой, смоченной 0,5%-ным р-ром $AgNO_3$). При р-ции между PH_3 и реактивом образуется осадок. При снижении поглотительной способности р-ра осадок окрашивается в желтый цвет. После обнаружения проскока PH_3 поступление газа прекращают и измеряют объем пропущенного I. При 0,03—0,06% PH_3 необходимо пропустить 4—8 *л* I. Содержание PH_3 (в %) находят по ф-ле $x = 0{,}254/V$, где 0,254 — эмпирич. коэфф., а V — объем I в 1 *л* в нормальных условиях. Расхождение с результатами фотоколориметрич. метода $\leqslant$ 0,003 об.%. Можно применять сорбент, пропитанный р-ром соли Hg. М. П.

75326. **Определение водорастворимого фосфора в удобрениях методом повторной отмывки и настаивания. Гофман, Олив, Хилл** (Determination of water-soluble phosphorus in fertilizers by repeated washing and by digestion. Hoffman W. M., Olive B. M., Hill W. L.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 4, 888—897 (англ.)

Метод повторной отмывки состоит в промывании 1 *г* анализируемого в-ва на фильтре из бумаги ватман № 2. Промывание производят небольшими порциями воды при 25—30°, доводя общий объем фильтра до 240 *мл*. В методе настаивания 2 *г* удобрения выдерживают 30 мин. при 25—30° и непрерывном помешивании с 150 *мл* воды, затем разбавляют смесь до 200 *мл*, фильтруют, отбрасывают первые 25—30 *мл* жидкости и в остатке фильтрата определяют фосфор объемным методом. Этот метод дает лучшие (хотя и несколько заниженные) результаты, чем метод последовательной промывки. Последний дает несколько большие содержания P, чем первый. На результаты определения P оказывают некоторое влияние сорт бумаги, из которой изготовлен фильтр и способ фильтрования пробы. Применение отсасывания уменьшает продолжительность фильтрования до $\sim$ 10 мин. и ведет к заниженным результатам при определении водорастворимого P. Н. П.

75327. **Определение фосфорной кислоты в лимоннокислых экстрактах почвы. Жоливе, Жоле** (Dosage de l'acide phosphorique dans les extraits citriques de terre. Jolivet E., Jolais A., m-lle), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1954, **A5**, № 3, 371—376 (франц.)

Почву (30 *г*) встряхивают 4 часа с 150 *мл* 2%-ного р-ра лимонной к-ты, через 16 час. снова встряхивают 4 часа и фильтруют. К 20 *мл* экстракта, после нагревания 5 мин. на водяной бане, прибавляют $^1/_2$ объема молибдатно-сульфатного реактива (50 *г* молибдата аммония и 200 *г* $(NH_4)_2SO_4$ растворяют в 1 *л* горячей воды, охлаждают, добавляют 100 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 1 час на водяной бане, охлаждают и фильтруют) и перемешивают до осаждения. Через 10 мин. осадок отфильтровывают через асбестовый фильтр со слоем талька, промывают, помещают фильтр с осадком над колбой с металлич. Zn, сенсибилизированным следами Cu, растворяют осадок на фильтре $\leqslant$ 20 *мл* 1 н. NaOH, промывают фильтр водой, добавляют в колбу 2 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 15 мин. на водяной бане, охлаждают, фильтруют над сосудом с 5 *мл* молибдатно-фосфатного реактива (кипятят смесь 300 *мл* воды, 10 *г* NaOH и 20 *г* молибденовой к-ты или 40 *г* молибдата аммония до удаления NH_3, охлаждают, добавляют 200 *мл* конц. H_3PO_4, кипятят 15 мин. в присутствии нескольких капель р-ра $KMnO_4$, охлаждают, разбавляют до 1 *л*, добавляют р-р соли Мора до обесцвечивания), промывают фильтр водой и немедленно титруют 0,025 н. р-ром $KMnO_4$ до обесцвечивания молибденового синего. Добавляют несколько капель р-ра ацетата бензидина (1 *г* бензидина кипятят с 10 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 50 *мл* воды, фильтруют) и титруют до перехода окраски р-ра в желтую. Кол-во усвояемого P_2O_5 (*мг/кг*) вычисляют по ф-ле $x = 51{,}76\ n/a$, где n кол-во 0,025 н. $KMnO_4$ (*мл*), a — навеска почвы (*г*). Т. Л.

75328. **Применение осциллографической полярографии в количественном анализе. VI. Осциллография серы. Кальвода** (Použití oscilografické polarografie v kvantitativní analyse. VI. Oscilografie síry. Kalvoda Robert), Chem. listy, 1955, **49**, № 11, 1631—1639 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 4, 825—835 (нем.; рез. русс.)

Элементарная сера (I) образует зубцы на осциллографич. кривых, полученных в среде лед. уксусной к-ты насыщ. CH_3COONa, а также в р-ре $CHCl_3$ и CH_3OH с 15%-ным LiCl как при применении капельного, так и струйчатого электрода. Описан метод обнаружения и колич. определения I в CH_3OH, C_2H_5OH, $CHCl_3$, C_6H_6, ксилоле, бензине и CS_2. При катодном цикле I вероятно восстанавливается до H_2S. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 65339. Vladimír Kačena

75329. **Быстрый метод объемного определения иона сульфата. Бокач-Полгар, Секереш** (A szulfát-ionok gyors terfogatos meghatarozásáról. Bakacsne Polgar Erssébet, Szekeres László), Magyar kém. folyó i rat., 1956, **62**, № 4, 135—139 (венг.; рез. франц.)

Для определения SO_4^{2-} в присутствии ионов Zn, Al, Sn, Sb навеску растворяют в небольшом объеме воды (3—5 *мл*), добавляют 2 капли фенолфталеина и осаждают гидраты NaOH, приливая щелочь по каплям до розовой окраски. Затем добавляют спирт до 30%-ной конц-ии и приливают титрованный р-р Na_2CO_3 в кол-ве, примерно эквивалентном содержанию ионов SO_4^{2-}. Сумму $SO_4^{2-} + CO_3^{2-}$ определяют титрованием р-ром $BaCl_2$ по фенолфталеину. В присутствии ионов Cd осторожно приливают р-р Na_2CO_3 до резкого перехода окраски в розовую. В присутствии ионов Mn осаждение при помощи Na_2CO_3 производят при кипячении. Метод пригоден для серийного анализа. М. П.

75330. **Определение свободной серной кислоты в присутствии водорастворимых жирных кислот. Маньковская Н. К., Удовенко С. А.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 3, 30—32

При анализе сульфатной воды в присутствии 90%-ного ацетона диссоциация жирных к-т настолько снижается, что эти к-ты не титруются 0,5 н. р-ром щелочи. К 20 *мл* пробы добавляют 110 *мл* ацетона и 40 *мг* хингидрона. В р-р опускают электроды. Собранный каломельно-хингидронный элемент подключают к потенциометру ЛП-5, хингидронный электрод к плюсу, каломельный — к минусу. В стакан опускают мешалку, определяют начальную точку титрования, приливают из бюретки 1 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра NaOH или KOH, перемешивают, устанавливают стрелку гальванометра на нуль и, записав показания, продолжают приливать по 1 *мл*, пока стрелка гальванометра не начнет резко отклоняться от нулевого положения, затем по 0,1 *мл*, пока показания шкалы реохорда не дойдут до нуля. По полученным данным строят график. Абсцисса — число *мл* добавленной щелочи, ордината — величина отношения изменения э. д. с. к кол-ву добавленной щелочи. Максим. значение этого отношения является конечной точкой. Расчет содержания H_2SO_4 производят обычным путем. Погрешность определения $\pm 5\%$ от абс. содержания H_2SO_4 (даже при 0,5%-ной ее конц-ии). М. П.

75331. **Объемное определение сульфата при помощи хлоргидрата 4-амино-4'-хлордифенила. Белчер, Наттен, Парри, Стивен** (The titrimetric determination of sulphate with 4-amino-4'-chlorodiphenyl hydrochloride as reagent. Belcher R., Nutten A. J., Parry E., Stephen W. I.), Analyst, 1956, **81**, № 958, 4—8 (англ.)

Для объемного определения SO_4^{2-} предложен хлоргидрат 4-амино-4'-хлордифенила (I). Пользуясь этим реак-

тивом, определяют 25—100 *мг* SO_4^{2-} в 100 *мл* р-ра и 2,5—25 *мг* SO_4^{2-} в 50 *мл*. Для полноты осаждения SO_4^{2-} необходимо, чтобы конечная конц-ия **I** составляла >0,12%. Промытый водой осадок кипятят с водой и титруют р-ром NaOH в присутствии смешанного индикатора (феноловый красный-бромтимоловый синий) до перехода окраски в пурпурную. Zn, Cu, Mg, Fe(3+), Cr(3+), Ca и щел. металлы не мешают. Фосфат, теллурит, селенат и оксалат предварительно удаляют (PO_4^{3-} в форме $MgNH_4PO_4$), так как они взаимодействуют с **I**. Метод применим для определения **I** в органич. соединениях после их сожжения. Т. М.

75332. Употребление пятиокиси ванадия при определении серы в огнеупорных материалах методом сожжения. Хейгерман, Фост (Use of vanadium pentoxide in combustion method for sulfur in refractory materials. Hagerman D. B., Faust R. A.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 12, 1970—1972 (англ.)

При нагревании образца при 900—950° с V_2O_5 S взаимодействует с V_2O_5 с образованием пированадатов и SO_2. В поглотители вводят 30 и 10 *мл* 6%-ной H_2O_2. В лодочку помещают тонкий слой SiO_2, слой (~1 *г*) V_2O_5, навеску измельченного образца 0,3—0,6 *г* (в зависимости от содержания S в огнеупоре), второй слой V_2O_5 и слой SiO_2. Лодочку помещают на подставку из тонкого листового Ni и вдвигают в трубку (на расстоянии ~ 50 *мм* от печи), которую нагревают с помощью горелки Фишера на расстоянии ~ 30 *мм* от передней части лодочки. Через 3 мин. горелку начинают продвигать вдоль трубки, по направлению к печи (Peters E. D. и др. Analyt. Chem., 1952, **4**, 710). Через 25—30 мин. сожжение заканчивают. Подачу воздуха ведут со скоростью 2 *л/мин*. К объединенному р-ру из поглотителей добавляют 3 капли р-ра метилового пурпурного и образовавшуюся H_2SO_4, титруют 0,01 или 0,1 н. NaOH в зависимости от предполагаемого содержания S. Параллельно определяют кислотность за счет других компонентов и вносят соответствующую поправку. Метод применяется для определения неорганич. сульфатов и сульфидов в синтетич. катализаторах и для анализа суспензий $BaSO_4$ в масле. При определении неорганич. сульфидов и сжигаемой смеси добавляют Cr. Определение продолжается 35—45 мин. Т. Л.

75333. Объемный способ определения селенита и теллурита при помощи раствора перманганата в щелочной среде. Исса, Исса (Volumetric estimation of selenite and tellurite with alakaline permanganate. Issa I. M., Issa R. M.), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 1, 16—18 (англ.)

Для определения селенита или теллурита добавляют к 25 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ 0,1 *г* H_2TeO_4 и, после добавления 5 н. NaOH до конц-ии 0,1—2,0 н., приливают р-р теллурита или селенита и перемешивают. Полученную смесь вливают в охлажденный на льду р-р из 40 *мл* 0,01 н. р-ра соли Мора (**I**), подкисленный 6 н. H_2SO_4 в кол-ве, достаточном для конечной конц-ии к-ты 2 н. Избыток **I** оттитровывают р-ром $KMnO_4$ в присутствии H_3PO_4 для предотвращения осаждения MnO_2. Вместо р-ра **I** можно использовать $H_2C_2O_4$ (без охлаждения). В последнем случае смешивают 5 *мл* р-ра теллурита или селенита с ~0,1 *г* H_2TeO_4 и р-ром NaOH, как указано выше, добавляют 10 *мл* $KMnO_4$, перемешивают и заканчивают анализ, как с р-ром **I**. Б. Т.

75334. Алкалиметрическое определение теллуровой кислоты в присутствии многоатомных спиртов. Эдуардс, Лаферьер (Alkalimetric determination of telluric acid in the presence of polyhydric alcohols. Edwards John O., Laferriere A. L.), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 1, 12, 13, 16 (англ.)

При проверке методов определения H_2TeO_4 в форме комплексных соединений с многоатомными спиртами установлено, что наиболее точные результаты получают при использовании pH-метра или индикатора. Определение проводят следующим образом: к аликвотной части анализируемого р-ра добавляют 20 *мл* свободного от к-ты пропиленгликоля и, после разбавления до 100 *мл*, вводят электроды pH-метра и титруют стандартным р-ром KOH до pH ~6,5. Затем добавляют р-р KOH небольшими порциями до pH ~ 10. Точку перегиба определяют графич. методом по кривой зависимости между Δ pH/Δ *мл* и кол-вом добавленного р-ра KOH. Воспроизводимость результатов, как и при титровании с фенолфталеином, составляет ±0,5%. Б. Т.

75335. Методы количественного анализа теллурсодержащих смесей. Лотар, Пато (Méthodes d'analyse quantitative de divers composés contenant du tellure. Lautard J., Pateau L.), Chim. analyt., 1956, **38**, № 5, 158—160 (франц.)

Анализ смесей Te-Pb, Te-Bi и Te-Cu начинают с их растворения в HNO_3 уд. в. 1,38. Р-р смеси Te-Pb нейтрализуют едким натром и осаждают Pb действием Na_2S и определяют Pb взвешиванием PbO_2, электролитически осажденной из азотнокислого р-ра. Фильтрат от осаждения Pb подкислением HCl и выпариванием досуха освобождают от NO_3^-, пропускают ток SO_2 и взвешивают металлич. Te. Азотнокислый р-р смеси Te-Bi нейтрализуют карбонатом аммония в присутствии нескольких капель H_2O_2, выделившийся основной карбонат висмута промывают 5%-ным $(NH_4)_2CO_3$, прокаливают при 750—800° и взвешивают в виде Bi_2O_3. Te можно определять в отдельной пробе в присутствии Bi, окисляя Te(4+) до Te(6+) бихроматом в сильно сернокислом р-ре. Этот же метод применяют для определения Te в смеси с Hg после осаждения H_2TeO_3 из уксуснокислого р-ра с pH 5,5. Фильтрат от отделения TeO_2, образующейся при стоянии H_2TeO_3 в р-ре в течение 4—6 час., подкисляют конц. H_2SO_4, упаривают р-р до появления белого дыма, растворяют остаток в воде и точно нейтрализуют р-р едким натром по фенолфталеину. Выпавший осадок HgO растворяют добавлением небольшого избытка 50%-ного KJ и образовавшийся $HgJ_4(OH)_2$ титруют 0,1 н. H_2SO_4 по фенолфталеину. Вышеописанный метод осаждения Te в виде H_2TeO_3 применяют для отделения Te от Cd. Из уксуснокислого фильтрата с pH 5 добавлением KJ и 15 *мл* р-ра 40 *г* пирамидона (Pyr) в 100 *мл* воды + 100 *мл* CH_3COOH осаждают CdJ_4Pyr_2, являющийся весовой формой для определения Cd. Смесь Te + Ag + Se + + S + Cu растворяют для окисления S в дымящей HNO_3, а затем определяют Ag в виде AgCl, Te + Se взвешиванием металлов, выделенных солянокислым гидразином, S — осаждением $BaSO_4$, Cu — электролитически. Te определяют после растворения осадка Se + Te окислением бихроматом. Н. П.

75336. Влияние pH на титрование фторида торием в концентрированном солевом растворе. Адамс, Копп (Effect of pH on high-salt-thorium fluoride titration. Adams Donald F., Koppe Robert K.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 116—117 (англ.)

Расход р-ра Th^{4+} на титрование малых (1—100 γ) кол-в F^- возрастает с падением pH р-ра; определение может быть сделано более точным титрованием при pH 2,9, а также введением графич. поправок на незначительные изменения pH в оттитрованном р-ре. F отгоняют обычным методом; дистиллат нейтрализуют NaOH. Аликвотную часть дистиллата разбавляют до 80 *мл*, прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ (для восстановления Cl_2), 5 *мл* 5 н. NaCl и 2 *мл* р-ра индикатора (к р-ру 0,020 *г* ализаринсульфоната Na прибавляют 16 *мл* 1 н. HCl и разбавляют до 200 *мл*); добавлением 0,1 н. HCl или NaOH доводят pH р-ра (по pH-метру) до 2,90. Р-р вводят в пробирку Несслера и титруют подкисленным р-ром Th^{4+} (0,268 *г* $Th(NO_3)_4 \cdot$

·$4H_2O$ растворяют в ~ 1 *л* воды, прибавлением 1 н. HCl доводят pH до 2,90 по pH-метру и разбавляют до 1 *л*) на флуоресцентном фоне, пользуясь свидетелем (6 *мл* 0,65 н. HCl, 52 *мл* 3,66%-ного $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 4 *мл* 0,1%-го K_2CrO_4 разбавляют до 100 *мл*; 5 *мл* этого р-ра разбавляют до 100 *мл*). Параллельно титруют контрольную пробу. Р-р Th^{4+} устанавливают по стандартным р-рам NaF (10 *мл*), содержащим 1—100 γ F^-; при ⩽50 γ F^- наблюдается линейная зависимость между объемом р-ра Th^{4+} и содержанием F^-. Для введения поправок на pH, позволяющих снизить среднюю квадратичную погрешность (при конечных pH 2,83—2,94) от 7,3 до 2,8%, проводят серию титрований р-ров, содержащих известные кол-ва F, при различных конечных pH. И. Р.

75337. Прямое определение фтора в воде при помощи алюминона (колориметрическое определение фтора и железа в одной навеске). Шер (A víz fluortartalmának közvetlen meghatározása aluminonnal. Scher Aron), Hidrol. közl., 1956, **36**, № 2, 138—141 (венг.; рез. русс., нем.)

Описан метод определения F^- и Fe из одной пробы воды, основанный на свойстве Al-алюминонового лака взаимодействовать с F^-. Fe^{3+} мешает, вследствие чего его следует восстановить до Fe^{2+} аскорбиновой к-той. Mn не мешает. Незначительное мешающее действие других анионов снижают добавлением к р-ру NaCl. В анализируемом р-ре обычным колориметрированием с KSCN или аскорбинометрич. титрованием определяют Fe. После обесцвечивания р-ра аскорбиновой к-той (при наличии Fe^{3+}) колориметрически определяют F^- в забуференном CH_3COONH_4 р-ре с помощью Al-алюминонового лака. М. Г.

75338. Об определении фтора в техническом фтористом алюминии и криолите. Ржезач, Кубец (O stanovení fluoru v technickém fluoridu hlinitém a kryolitu. Řezáč Zdeněk, Kubec Zdeněk), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 5, 195—198 (чеш.; рез. рус., англ.)

Описан видоизмененный аппарат Варфа для пирогидролитич. определения фтора. Этот модифицированный аппарат пригоден для серийных анализов нерастворимых и комплексных фторидов. Для определения фтора в AlF_3 рекомендуется добавление TiO_2 вместо U_3O_8 по методу Варфа. М. П.

75339. Радиометрический способ определения неорганических фторидов. Онстотт, Эллис (Radiometric determination of inorganic fluoride. Onstott E. I., Ellis W. P.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 3, 393—397 (англ.)

Метод определения NaF и Na_2SiF_6 состоит в титровании их р-ров Sm^{3+}, содержащим Eu в качестве меченого атома и носителя. Конечную точку титрования определяют измерением избытка титрованного р-ра радиометрич. способом. В оптимальных условиях 20—30 *мг* F^- определяют с погрешностью <1%. Погрешность определения Na_2SiF_6 несколько выше. Для лучшей флокkуляции коллоида добавляют CH_3COOH, другие флокkуленты вызывают соосаждение, что приводит к завышенным результатам. Титрование можно осуществлять в микромасштабе. 38 γ фторидов определяют с погрешностью <2%. Б. Т.

75340. Определение фторидов в электролитах для хромирования. Бранчароли, Колман (Determination of fluoride in chromium plating solutions. Branciaroli Joseph P., Coleman June G.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 803—804 (англ.)

Определение F^- в электролитах для хромирования может быть ускорено, если вместо перегонки F в форме H_2SiF_6, отделить мешающие металлы в форме гидроокисей и Ag_2CrO_4. К 4 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 1 н. NaOH (стехиометрически нужное для перевода CrO_3 в CrO_4^{2-} кол-во + избыток 2 *мл*) и затем, при помешивании, 0,5 н. $AgNO_3$ (стехиометрически нужное кол-во + избыток 5 *мл*); после выдержки фильтруют через фильтр ватман № 40 и промывают осадок 5 порциями (по 10 *мл*) воды. В фильтрат (+ промывание воды) вводят 10 капель 0,1%-ного р-ра ализаринсульфоната Na и прибавляют по каплям разб. HNO_3 (1 : 50) до изменения окраски из розовой в желтую; прибавляют 2,5 *мл* буферного р-ра (7,56 *г* $CH_2ClCOOH$ в 160 *мл* воды + 40 *мл* 1 н. NaOH) и титруют 0,04 н. р-ром $Th(NO_3)_4$, установленным в тех же условиях по смеси 4 *мл* р-ра CrO_3 (250 *г/л*) и 10 *мл* р-ра NaF (2,215 *г/л*). Средняя погрешность при анализе р-ров, содержащих 1, 2, 3 и 4 *г/л* F, соответственно, +8,75, +1,17, —1,28 и —1,79; изменение конц-ии CrO_3 и наличие в р-ре по 2,5 *г/л* Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} незначительно влияет на точность метода. Продолжительность определения ~20 мин. И. Р.

75341. Улучшенный метод определения фтора в фосфоритах. Енчалик (Ulepszona metoda oznaczania fluoru w fosforytach. Jeczalik Augustyn), Przegl. Geol., 1956, № 4, 168—171 (польск.)

Обзор. Библ. 9 назв. Приведены прописи определения F в фосфоритах (Gericke S., Kurmies B., Z. analyt. Chem, 1952, **132**; Ehrlich P., Pietzka G., Z. analyt. Chem. 1951, **133**). При определении F путем перегонки в форме H_2SiF_6 с $HClO_4$ и водяным паром предложено сократить время перегонки до 40 мин. (т-ра перегонки 125—130°). Т. А.

75342. Кулометрические титрования электролитически генерированной ртутью (одно- и двухвалентной). Определение хлорида, бромида и иодида. Пшибылович, Раджерс (Coulometric titrations with electrolytically generated mercury (I and II). Determinations of chloride, bromide, and iodide. Przybylowicz Edwin P., Rogers L. B.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 5, 799—802 (англ.)

Пробу помещают в ячейку для титрования, разбавляют до 50 *мл*, добавляют 5 *мл* электролита (5*M* по $NaClO_4$ и 0,2 *M* по $HClO_4$). Анодом служат амальгамированные Au- или Ag-электроды или донная Hg. Включение в цепь осуществляется Pt-проволокой. Катод — Pt-фольга в стеклянной трубочке. Электролит в катодном пространстве тот же, что и во всем р-ре. Уровень жидкости в катодном пространстве выше, чем в ячейке для титрования. Индикаторные электроды такие же, но меньших размеров. Их применяют в комбинации с насыщ. к. э. (электрод сравнения), соединенным с ячейкой мостиком из насыщ. р-ра KNO_3. Потенциал в конечной точке определяют измерением потенциала максимума кривой и вычитанием из последнего 0,018 *в*. При определении Cl^- (0,24—13,6 *мг* в 55 *мл* р-ра) применяют генерирующий ток силой 5—50 *ма* (параллельно ведут контрольный опыт). В р-рах, содержащих 80% CH_3OH, можно определить 0,014 *мг* Cl^- при токе 0,4 *ма*. Br^- титруют в области конц-ий 0,027—14,0 *мг*. В среде CH_3OH можно определить 0,007 *мг* Br^-. Поправки на контрольный опыт при определении Br^- не требуется. J^- можно определить в кол-ве ⩾ 1,1 γ в 55 *мл* р-ра. Только при нижнем пределе конц-ий вводят поправку на контрольный опыт (34 сек. при токе 10 *μa*). С точностью до 1% в 55 *мл* р-ра можно определить 0,24 *мг* Cl^-, 0,067 *мг* Br^- и 0,038 *мг* J^-. При меньших конц-иях погрешность ±5%. М. П.

75343. Амперометрическое титрование и автоматическая регистрация количества остаточного хлора. Уир (Amperometric titration and chlorine residual recording. Weir F. Morley), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 3, 114—117 (англ.)

Способ амперометрич. титрования Cl_2 основан на взаимодействии его с окисью фениларсина (I) в широком интервале pH. Связанный Cl с I не взаимодействует. Принцип определения Cl_2 состоит в измерении

тока, создающегося в Pt-Ag-ячейке за счет окислительного действия свободного Cl_2. Ток измеряют микроамперметром, последовательно соединенным с ячейкой. При добавлении каждой порции р-ра I к непрерывно перемешиваемому образцу сила тока уменьшается и стрелка прибора отклоняется. Конечный момент титрования соответствует отсутствию отклонения стрелки при добавлении I. Остаточный связанный Cl определяют путем добавления к анализируемому р-ру небольшого кол-ва KJ. Кол-во выделившегося свободного J_2 прямо пропорционально присутствующему в р-ре связанному Cl и определяется выше указанным способом. Метод применим для точных лабораторных определений и может быть использован для определения в одном образце, помимо свободного Cl_2, дихлорамина (при pH 14) и монохлорамина (при pH 7) путем суммарного определения связанного Cl. Воспроизводимость результатов $\sim 0{,}01$ γ/*мл*. Б. Т.

75344. Полумикрометод определения хлоридов. Блан, Бертран, Льяндье (Semi-microméthode de dosage des chlorures. Blanc P., Bertrand P., Liandier, m-lle), Chim. analyt., 1956, **38**, № 5, 156—157 (франц.)

Метод основан на нефелометрировании суспензии AgCl, стабилизированной поверхностноактивным в-вом «твин-20» (I). Для анализа берут 40 *мл* профильтрованной питьевой воды, добавляют к пробе 1 *мл* 10%-ной HNO_3 и 5 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ в 20%-ном I. Смесь перемешивают, выдерживают 30 мин. в термостате при 40° и нефелометрируют на фотометре Жобена-Жуана с зеленым фильтром. Затем производят отсчет после замены анализируемой воды на дистиллированную и по разности обоих измерений находят содержание Cl в пробе с помощью калибровочного графика. При содержании Cl<20 *мг/л* закон Бера выполняется. Описанный метод применим для определения Cl в минер. водах, а с некоторыми изменениями — и к анализу биологич. жидкостей и вин. В случае определения Cl в биологич. жидкостях, напр. в моче, в качестве р-ра сравнения используют анализируемую жидкость, разб. 20%-ным водн. р-ром I. К винам этот способ применяют после очистки анализируемой пробы ранее описанным методом (Jaulmes P., Analyse des Vins, Poulain édit. Montpellier, Изд. 2-е, 1951, 172) разбавления до 100 *мл* и отфильтровывания. Результаты нефелометрич. и объемного определения Cl в винах, моче, минер. и природных водах хорошо согласуются между собой. Н. П.

75345. Неорганические комплексы в объемном анализе. Часть I. Использование комплексного оксалата железа при определении иодида. Раманджанеюлу, Щукла (Inorganic complexes in volumetric analysis. Part I. Use of ferric oxalate complex in the estimation of iodide. Ramanjaneyulu J. V. S., Shukla B. K.), Z. analyt. Chem., 1956, **151**, № 1, 31—33 (англ.)

Для определения J^- 5—10 *г* иодированной соли растворяют в 50 *мл* воды и добавляют 5 *мл* 0,01 н. $K_2Cr_2O_7$, 10 *мл* 4 н. CH_3COOH, 2 *мл* 0,1 н. $Na_2C_2O_4$ и закрытую колбу оставляют на 10—15 мин. Затем к реакционной смеси добавляют 6 *мл* 0,01 н. р-ра соли Мора, несколько *мл* 0,1 н. KJ и выделившийся J_2 титруют 0,002 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Добавленное кол-во $Na_2C_2O_4$ является достаточным для катализа р-ции между HJ и H_2CrO_4 и для образования оксалатного комплекса $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Соль Мора добавляют в некотором избытке для полного восстановления всего $Cr_2O_7^{2-}$. Описан химизм, положенный в основу метода. Б. Т.

75346. Определение иода в воде методом хроматографии на бумаге. Германович, Сикоровская (Badania nad oznaczaniem jodu w wodzie metoda chromatografii bibułowej. Hermanowicz Witold, Sikorowska Celina), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, **7**, № 2, 177—184 (польск.; рез. рус., англ.)

Разработан метод определения иода (I) в природных водах путем хроматографич. отделения I от других соединений, его выделения и определения видоизмененным каталич. цериметрич. методом с применением $Fe(SCN)_3$ в качестве индикатора на невосстановленные ионы Ce^{4+}. Предел чувствительности метода соответствует 0,5 γ/*л* I. М. П.

75347. Линейно-колористический метод определения газов и паров в промышленно-санитарной химии. Филянская Е. Д., Тр. науч. сессии Всес. н.-и. ин-та охраны труда, 1954 (1955), вып. 1, 198—204

При определении вредных примесей по длине столбика индикаторного порошка (ИП), изменившего свой первоначальный цвет, большое значение имеет хемосорбционная емкость ИП, которая может быть изменена для создания оптимальных условий изменением кол-ва реактива и его доступной поверхности в единице объема носителя, а также изменением свойств реактива и условий р-ции, протекающей в индикаторной трубке в процессе просасывания исследуемого воздуха. Изучено влияние уд. поверхности силикагеля и фосфора и конц-ии р-ра $(CH_3COO)_2$ Pb) на длину окрашенного столбика (ОС) и на границу его раздела, влияние т-ры прокаливания силикагеля, влияние добавок $(Ba(CH_3COO)_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2)$ и влияние влажности. Показано, что при уменьшении уд. поверхности силикагеля путем его прокаливания длина ОС уменьшается, но интенсивность окраски и четкость границы раздела снижаются. Наличие большого кол-ва реактива на внешней поверхности зерен ИП приводит к интенсивной окраске и четкой границе столбика ИП. Введение Cl^- в состав реактивов ИП (при взаимодействии последнего с H_2S) вызывает увеличение длины ОС с 21—22 *мм* до 67—70 *мм*. В нейтр. среде, в присутствии KCl, длина ОС достигает 30 *мм*. При увеличении влажности ИП с 23 до 42% длина ОС увеличивается с 18 до 50 *мм*. Сообщено о выпуске индикаторных трубок для определения H_2S, Cl_2, NH_3 паров бензина, C_6H_6, толуола и окислов азота в воздухе. Т. Л.

75348. Бумажка, пропитанная раствором роданида трехвалентного железа, в качестве аналитического реактива для исследования воздуха. Деккерт (Eisen (III)-rhodanidpapier als analytisches Reagens bei Luftuntersuchungen. Deckert Walter), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 6, 421—425 (нем.)

С помощью полосок бумаги, пропитанной р-ром $Fe(SCN)_3$, можно открывать в пробах воздуха щел. реакционноспособные газы или пары NH_3, аминов и окиси этилена. При этом степень обесцвечивания бумажки, окрашенной в темный красно-коричневый цвет, зависит от стехиометрич. соотношений, что позволяет судить о кол-вах указанных компонентов воздуха; так, для обесцвечивания 1 *мм*² бумажки достаточно 0,132 γ монометиламина, 0,192 γ диметиламина, 0,252 γ триметиламина или 0,188 γ окиси этилена. Пробы воздуха отбирают в кол-ве до 1 *л* в зависимости от мол. веса определяемых в-в; напр., для NH_3 при содержании 0,07 γ/*л* воздуха (0,07 *мг/м*³), а для триметиламина при 0,25 γ/*л* воздуха (0,25 *мг/м*³). Реактивная бумажка хорошо сохраняется на воздухе, на свету при 18—20°. Смачивания бумажки не требуется. Скорость обесцвечивания реактивной бумажки мгновенна, зависит от содержания ионов OH^-. Описанный способ применим для анализа воздуха, содержащего алкиламины на рыбоперерабатывающих предприятиях. Б. Ш.

75349. Определение низкой химической потребности в кислороде в поверхностных водах окислением бихроматом. Мур, Уокер (Determination of low chemical oxygen demands of surface waters by dichromate oxida-

tion. Moore Allan W., Walker W. W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 2, 164—167 (англ.)

Для более точного определения хим. потребности в кислороде (ХПК) в области конц-ий 5—50 γ/*мл* исследована окисляющая способность 0,025 и 0,05 н. р-ров $K_2Cr_2O_7$. Воспроизводимость результатов улучшается, если выходное отверстие холодильника закрывают стеклянной ватой. Для разбавления и промывки следует пользоваться подкисленной дистилл. водой, стыки между колбой и холодильником очищать влажной тканью при употреблении более разб. р-ров $K_2Cr_2O_7$. Окисление хлоридов и органич. соединений протекает полнее, чем при использовании 0,25 н. $K_2Cr_2O_7$. При применении Ag_2SO_4 в качестве катализатора и содержании хлорида 40—300 γ/*мл* поправка при вычислении ХПК составляет 40 γ/*мл*. Конц-ия органич. в-в должна быть такой, чтобы в р-цию вступало ⩽50% $K_2Cr_2O_7$. Отношение ХПК к БПК (биохим. потребность в кислороде) может резко возрастать при увеличении расстояния от источника загрязнения. При постоянных условиях движения потока БПК может быть определена по известному соотношению между ХПК и БПК. М. П.

75350. Микрофлотационный метод анализа тяжелой воды. Грагеров И. П., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 264—268 (рез. англ.)

Описана модификация микрофлотационного метода анализа тяжелой и тяжелокислородной воды, позволяющая за 1,5—2 часа анализировать 0,03—0,05 *г* воды с точностью 2%. В. С.

75351. Определение чистоты кислорода, получаемого методом электролиза. Годяев Ю. Л., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 1, 29—30

Видоизмененный аппарат Гемпеля (АГ) состоит из уравнительной склянки, бюретки и поглотительной пипетки, изготовленной из уравнительной трубки от АГ и стеклянного цилиндра (Ц) емк. ~0,5 *л*, диам. 50—60 *мм*. Трубку от АГ нижним оттянутым концом укрепляют в корковой пробке, снабженной прорезью (диам. пробки соответствует диам. Ц) и опускают в Ц верхним концом с тем, чтобы пробка закрыла Ц. Оттянутый конец соединяют изогнутым капилляром и резиновой трубкой с бюреткой. Уравнительную трубку заполняют Cu-стружками или спиралями, Ц и уравнительную склянку — на 1/2 объема смесью р-ра NH_4Cl и NH_4OH. При определении O_2 пипетку не встряхивают; образовавшуюся окись меди растворяют омыванием Cu-стружки р-ром NH_4Cl-NH_4OH, вытекающим из бюретки. Газ переводят из пипетки в бюретку и обратно до постоянного объема остатка. Результаты определения O_2 на обычном и видоизмененном АГ совпадают. Т. Л.

75352. Определение водорода в титане и титановых сплавах. Коделл, Норуиц (Determination of hydrogen in titanium and titanium alloys. Codell Maurice, Norwitz George), Analyt. Chem., 1956, 28, № 1, 106—110 (англ.)

Метод основан на прокаливании смеси анлизируемого в-ва с металлич. Pb в качестве флюса в токе O_2 и колич. определении образующейся воды по привесу трубки, наполненной перхлоратом магния (I). При окислении Ti выделяется большое кол-во тепла, которое может вызвать растрескивание реакционной трубки (РТ). Во избежание растрескивания РТ, пробу загружают в кварцевую трубку, которую помещают на глиняных подставках в РТ из кварца. Перед использованием кварцевую трубку и глиняные подставки прокаливают при 1100° 2 часа и хранят в эксикаторе с I. Затем собирают всю аппаратуру для сжигания, отдельные части которой должны быть соединены шлифами, и нагревают трубку с CuO, предназначенную для очистки O_2, до 750°, а РТ до 900°. Трубку с CuO для окисления H_2 нагревают газовой горелкой, пропуская через аппаратуру O_2. Не прекращая тока O_2, к аппаратуре присоединяют на несколько минут трубку с I для поглощения воды. Затем трубку с I взвешивают и, продолжая пропускать O_2, удаляют печь (не выключая ее), охлаждают РТ ниже 300° и берут навеску Ti (1—5 *г*), предварительно промытого CCl_4 и высушенного при 70°. Пробу в виде стружек или опилок смешивают с 2—8 *г* гранулированного Pb, вводят смесь в кварцевую трубку, прогревают последнюю газовой горелкой для удаления влаги, помещают на подставки в РТ, присоединяют трубку с CuO, нагревают ее на полном пламени газовой горелки, пропуская 2 мин. ток O_2, и присоединяют трубку с I и защитную колонку, наполненную стеклянной ватой, I и аскаритом. Через систему пропускают O_2 со скоростью ~ 400 *мл/мин*, помещают РТ в печь, прокаливают образец 5 мин., а еще через 15 мин. отсоединяют трубку с I для взвешивания. Метод с успехом использован для определения 0,005—0,97% H_2 в Ti-сплавах. Анализ длится 1/2 часа. Н. П.

75353. Определение водорода в сталях; анализ газов, экстрагированных из образцов, нагревавшихся в вакууме при температурах от 500 до 1100°. Маро (Dosage de l'hydrogène dans les aciers; analyse des gaz extraits d'échantillons chauffés sous vide à des températures de 500 à 1100° C. Marot J.), Rev. métallurgie, 1955, **52**, № 12, 943—960 (франц.; рез. англ., нем.)

Метод экстракции в вакууме при 600° применим для анализа сталей с высоким содержанием водорода (I); при анализе сталей с низким содержанием I следует учитывать дополнительное выделение газов (0,7—1,5 *мл* на 100 *г*) при т-ре ⩾900°, вследствие чего необходим анализ экстрагированного газа. При т-рах 600—1000°, по прошествии 20 мин. >95% общего I извлекается из образца. При экстрагировании в течение дополнительного времени при т-рах >800° диффундирующий газ состоит из ~60% N_2 и 30% CO. Авторы считают, что извлекаемый I присутствует только в одной форме и отвергают гипотезу о существовании легко и трудно диффундирующего I. Полученные результаты табулированы. Т. Л.

75354. Определение содержания газов в металлах и сплавах. Карасев Р. А., Поляков А. Ю., Вестн. АН СССР, 1954, № 11, 61—62

Разработана схема типовой установки для определения газов в металлах и сплавах методом вакуум-плавки. Вместо стеклянных коммуникаций применены трубки из нержавеющей стали диам. 16 *мм*, соединенные фланцами. При помощи пришлифованных поверхностей соединяются только реакционная кварцевая трубка и смотровое стекло. Вакуумные краны заменены Hg-затворами. Вакуум измеряют термопарными лампами. Применены двухканальная газоаналитич. система и универсальный переключатель. Экстрагированный газ анализируют фракционированным вымораживанием. Индуктор плавильной печи питается от ВЧ-генератора ЛГ-15 (10—12 *квт*); т-ра тигля 2000—2200°. Без разбора вакуумной плавильной печи можно подвергнуть анализу 120 *г* металла. C и H_2 окисляются над CuO с т-рой 400—450°. Производительность установки 15—16 анализов за 8-часов. Т. Л.

75355. Определение состава примесей в техническом водороде методом концентрирования. Шполянский М. А., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 7, 825

Технический H_2 пропускают (15 *л/час*) через охлаждаемый жидким азотом змеевик с ~ 20 *мл* силикагеля (размер зерен 1—2 *мм*). При т-ре кипения азота силикагель адсорбирует все примеси, включая N_2. Выходящий чистый H_2 собирают в газометре. Присутствующие в технич. H_2 примеси воды и других жидкостей предварительно вымораживают при т-ре от —75° до —80°.

Для десорбции газов из силикагеля последний нагревают до 80—90° и определяют десорбируемые примеси обычными методами. Т. Л.

75356. **Выделение нитрида кремния из продажной стали с 4% кремния. Сломан** (The isolation of silicon nitride from a commercial 4% silicon steel. Sloman H. A.), J. Iron and Steel Inst., 1956, **182**, № 3, 307 (англ.)

При анализе образцов листовой стали, содержащей 4% Si, установленное хим. методом содержание N равнялось 0,001—0,002%, в то время как при анализе образцов той же стали методом вакуум-плавки было показано, что содержание N составляет 0,0055%. При производстве данной стали не добавляли Al. Опытным путем установлено, что во всех случаях, в отсутствие Al, результаты определения N хим. методом и методом вакуум-плавки не совпадают, что объясняется образованием в процессе прокатки стали не растворимого в к-тах Si_3N_4. Рентгеноструктурным анализом обнаружена идентичность выделенного и синтетически приготовленного Si_3N_4. Т. Л.

75357. **Последние достижения в анализе титана.—** (Recent advances in titanium analysis.—), Spectrogr. News Letter, 1955, 8, № 4, 1—3 (англ.)

Разработано 2 спектральных метода анализа металлич. Ti в форме р-ров и в форме блоков толщиной >6 *мм*. При анализе р-ров источником возбуждения служил генератор ARL, напряжение 1000 *в*, индуктивность 50 *μ гн*, емк. 2 *μ ф*. Пары анализируемого р-ра подавали через канал в нижнем отрицательном графитовом электроде длиной ~75 *мм*, с внешним диам. 6,15 *мм*, внутренним диам. 3,18 *мм*. В 3 контейнера из пластмассы, расположенных под углом друг к другу в одной горизонтальной плоскости, помещают по ~5 *мл* анализируемого р-ра (навеску 1 *г* смачивают 10 *мл* воды, добавляют HF до растворения, 1—2 *мл* конц. HNO_3, 5 *мл* р-ра Co, содержащего 21,64 *г/л* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, и разбавляют до 25 *мл*). В контейнерах создают избыточное давление ~64 *мм* рт. ст. и пары р-ра подают в межэлектродное пространство. Время обыскривания 20 сек., экспозиция ~20 сек. В качестве внутреннего стандарта служит Co (линия Co 3412 A). При анализе металлич. блоков источником возбуждения служит генератор ARL; пиковое напряжение ~20 000 *в*; индуктивность 360 *μ гн*, емк. 0,007 *μ ф*. Металлич. блок служит положительным электродом; контрэлектрод — графитовый, диам. 6,15 *мм*, заточенный на конус под углом 120°. Время обыскривания 30 сек., экспозиция ~20 сек. (свежий контрэлектрод). Аналитич. линии: Ti 4321,7 (внутренний стандарт); Al 3961,5; Sn 3175,0; Fe 2756,3; Mn 2949,2; Cr 3593,5; Mo 2816,2; V 3185,4A. Вследствие значительной сегрегации, наблюдаемой для Ti-сплавов, замеры следует произвести не менее чем в 9 точках. Максим. отклонение от среднего ~5%. Воспроизводимость результатов при обоих описанных методах 1—1,5%. Т. Л.

75358. **Определение содержания водяного пара в неочищенном генераторном газе. Бейерсдорфер, Маруш** (Bestimmung des wasserdampfgehaltes von ungereinigtem Generatorgas. Beyersdorfer Paul, Marusch Hubert), Silikattechnik, 1955, **6**, № 8, 332—334 (нем.)

Для определения водяного пара (ВП) в генераторном газе пробу газа, отобранную с помощью газовой пипетки емк. 10 *л*, пропускают через поглотительную трубку длиной 500 *мм*, внутренним диам. 12—14 *мм* с 30—50 *г* силикагеля (С), предварительно высушенного при 300—400°. После пропускания пробы газа нижний участок столбика С (50—100 *мм*) должен быть окрашен в темносиний цвет. Для отгонки ВП из С пользуются керосином (т. кип. 190—240°); отгонку ведут в круглодонной колбе ем. 500 *мл* с пришлифованной насадкой с термометром и с направленным книзу змеевиковым холодильником; верхняя часть приемника состоит из трубки с внутренним диам. ~30 *мм*, нижняя — из трубки с внутренним диам. ~6 *мм*. Отгонку ведут с такой скоростью, чтобы через 15 мин. была достигнута т-ра 90—95°; отгонку заканчивают через 50—60 мин. после начала нагревания. Результаты определения ВП занижены в среднем на 7,3%. Для расчета предложена ф-ла $W = 100/[210 \cdot Vkg/w \cdot Tkg) + 1]$, где W — содержание ВП (в об. %), Tkg — т-ра анализируемого газа после обезвоживания и охлаждения (в °K), Vkg — объем пробы газа после обезвоживания и охлаждения (в *л*), w — исправленный вес выделенной воды (в *г*). Продолжительность определения ВП в генераторном газе, включая отбор пробы и расчет, составляет ⩽ 2 часов. Т. Л.

75359. **Экспресс-метод определения окисленности свинцовых порошков. Теньковцев В. В., Багдасаров К. Н.,** Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 6, 657—658

Быстрый метод определения окисленности Pb-порошков основан на весовом определении металлич. Pb после обработки навески (20 *г*) порошка горячей 5%-ной CH_3COOH (250 *мл*). Образовавшийся губчатый осадок спрессовывают при 75—100 *ат* и полученный диск осушают фильтровальной бумагой. Расхождения между результатами описанного и стандартного методов для порошков, окисленных на 50—80%, не превышают ±0,6% (абс.). Продолжительность определения (без учета взвешивания) 5 мин. Описанный метод применен на аккумуляторных заводах. Т. Л.

75360. **Анализ желтых, оранжевых, красных и коричневых пигментов, содержащих железо и марганец.—** (Chemical analysis of yellow, orange, red, and brown pigments containing iron and manganese.—), Offic. Digest, 1956, **28**, № 374, 178—185 (англ.)

При анализе сухих пигментов образец измельчают и просеивают через сито № 80 (177 *μ*). Влажность и летучие в-ва определяют по стандартному методу ASTM (D 280), потери при прокаливании — при т-ре ~900°. CO_2 при необходимости определяют отдельно. Дисперсность частиц определяют по стандарту ASTM (D 185), водорастворимые в-ва — по стандарту ASTM (D 1208), органич. окрашенные в-ва — последовательным кипячением с водой, спиртом, р-ром NaOH и $CHCl_3$. Содержание Fe_2O_3 в окиси железа определяют титрованием р-ром $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде после непродолжительного нагрева при 80—90° и восстановления р-ром $SnCl_2$. Соединения Ca определяют в форме CaO путем прокаливания при т-ре тускло-красного каления, обработки HCl и NH_4OH и титрования р-ром $KMnO_4$. Сульфаты, растворимые в HCl, определяют путем кипячения, осаждения при помощи NH_4OH и $BaCl_2$ и прокаливания промытого осадка $BaSO_4$. Pb в охрах определяют по стандартному методу качеств. анализа, $CaCO_3$ в венецианской красной — по методу ASTM (C 25). Mn в сиенах и умбрах определяют прокаливанием пробы при т-ре тусклокрасного каления с последующей обработкой H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 48%-ной HF, H_2SO_3, прокаливанием, сплавлением с небольшим кол-вом $Na_2S_2O_7$ или $K_2S_2O_7$, обработкой HNO_3, $NaBiO_3$, добавлением $NaNO_2$ или KNO_2 до растворения MnO_2, кипячением, добавлением висмутата, определенного кол-ва соли Мора и титрованием р-ром $KMnO_4$. Пигменты можно анализировать и в виде масляных паст. Определяют по стандартным методам ASTM: содержание пигментов (D 1208), влагу, летучие и нелетучие в-ва (D 215), влагу путем дистилляции (D 1208), дисперсность твердых в-в (D 185) и консистенцию (D 562). Метод пригоден для хим. анализа желтых, оранжевых, красных и коричневых пигментов, содержащих Fe и Mn: гидрата окиси железа, охры, красной и коричне-

вой окисей железа, сырых и прокаленных умбр и сиен и венецианской красной. Б. Ш.

75361. Определение влаги по методу Фишера. Шрайбер М. С., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 2, 44—45

Навеску образца фармацевтич. препарата (камфора, спирт и др.), содержащую 50—200 *мг* влаги, растворяют в 10 *мл* CH_3OH и титруют реактивом Фишера (смесь 269 *мл* безводн. C_5H_5N, 84,7 *г* J_2, 667 *мл* CH_3OH и 64 *г* SO_2 в 1 *л* р-ра) до бурой окраски, устойчивой 30 сек. Параллельно титруют 10 *мл* CH_3OH. Ф. Л.

75362. Весовое определение осадка, присутствующего в мутной воде в форме суспензии. Бертуа (Dosage pondéral des sédiments en suspension dans les eaux à forte turbidité. Berthois L.), Bull. Soc. scient. Bretagne. Sci. math., phys. et natur., 1953 (1954), **28**, № 1—4, 7—12 (франц.)

Прямое нефелометрич. определение при употреблении 100-*мм* кювет применимо при мутности воды $\leqslant$ 200 *мг/л*. При анализе более мутной воды пробу воды (1 *л*) отстаивают, воду декантируют, мутность ее определяют нефелометрически, а осадок переносят во взвешенный стакан, сушат при 105° и определяют взвешиванием. Общее кол-во осадка определяют, суммируя результаты, полученные весовым и нефелометрич. методами. Установлено, что нефелометрич. измерение остаточной мути не необходимо при отстаивании в течение 63 час.; при отстаивании в течение 24 час. для воды с мутностью $<$3 *г/л* необходимо нефелометрич. измерение остаточной мути. При отстаивании в течение 16—19 час. при мутности $<$900 *мг/л* погрешность весового определения $>$10%, при мутности $\sim$ 300 *мг/л* погрешность достигает 15 %. Т. Л.

75363. Обнаружение нефтепродуктов в природных водах по флуоресценции. Нич (Nachweis von Erdölprodukten in natürlichen Wässern durch Fluoreszenz. Nietsch Berther), Microchim. acta, 1956, № 1—3, 171—178 (нем.; рез. англ., франц.)

Пробу воды встряхивают с MgO ($\sim$ 0,01 *г* на 100 *мл*) и фильтруют через фильтр («синяя лента», Шлейхер-Шюлль). Фильтр помещают на часовое стекло и изучают в УФ-свете (кварцевая лампа, 365—366 *мμ*). Более точные результаты получают при встряхивании пробы воды с эфиром или петр. эфиром (уд. в. 0,645—0,655). При применении метода адсорбции на MgO предельное разбавление для рафинатов составляет 1 : 10^9, для сырых масел 1 : 10^8. При применении метода экстракции предельное разбавление для рафинатов 1 : 10^9, для сырых и остаточных масел 1 : 10^7—1 : 10^8. Присутствие окисляемых органич. в-в (расход $KMnO_4$ составляет $\leqslant$ 140 *мг/л*) не мешает. Метод может быть использован для полуколич. определений. Т. Л.

75364. Потенциометрический анализ растворов, поступающих в батареи для производства марганцовокислого калия. Ржезач, Кадич (Potenciometrická analysa přítoků k bateriím pro výrobu manganistanu draselného. Řezáč Zdeněk, Kadič Karel), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 5, 192—195 (чеш.; рез. русс., англ.)

Определение перманганата и манганата калия основано на прямом потенциометрич. титровании $KMnO_4$ в 0,5 н. NaOH 0,1 н. р-ром $K_4Fe(CN)_6$ в присутствии избытка Ba^{2+}. Основная р-ция представлена ур-нием: $MnO_4^- + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow MnO_4^{2-} + [Fe(CN)_6]^{3-}$. Описанным методом можно определить перманганат наряду с манганатом даже при соотношении $KMnO_4 : K_2MnO_4 = 1 : 9$. Объемное определение так называемого «общего числа окисления» титрованием 0,1 н. $KMnO_4$ в избытке 0,1 н. щавелевой к-ты позволяет вычислить содержание обоих компонентов. М. П.

75365 Д. Некоторые вопросы методики спектрального анализа стали. Корицкий В. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т стали, М., 1956

75366 Д. Исследование методов определения сурьмы. Нарушкевичус Л. Р. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1956

75367 П. Методы отделения ионов фосфата от ионов железа (Methods of separating phosphate ions from iron ions) [N. V. Philips Gloeilampenfabrieken]. Англ. пат. 717277, 27.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4464] (англ.)

Навеску фосфористого железа 2 *г*, после бомбардировки дейтронами, измельчают и смешивают (1 : 10) со смесью $NaNO_3$-KNO_3 (1 : 1). Полученную смесь прибавляют к 2 *г* плавленого NaOH в Ag-тигле и покрывают слоем (2 *г*) NaOH. Смесь нагревают до прекращения выделения газов и еще 15 мин. Не охлаждая, полученную зеленоватую массу выщелачивают водой. Р-р кипятят 5—10 мин. и, не охлаждая, фильтруют. Осадок, содержащий гидрат окиси Fe и примеси других катионов, растворяют в конц. HCl. Радиоактивный щел. р-р, содержащий PO_4^{3-}, обрабатывают конц. HNO_3 до кислотности 1 н. Затем к горячему р-ру прибавляют 120 *мл* 10%-ного р-ра $Bi(NO_3)_3$ в 1 н. HNO_3. Осадок $BiPO_4$ собирают на фильтре G-4 и промывают 20 *мл* разб. р-ра $Bi(NO_3)_3$ в HNO_3. К фильтрату добавляют равный объем кипящей воды, кипятят 30—45 мин., осаждают оставшийся PO_4^{3-} в форме $BiPO_4$, осадок промывают. В фильтрате PO_4^{3-} не обнаруживается. Осадок $BiPO_4$ растворяют в HCl и Bi осаждают при помощи H_2S. Осадок сульфида отфильтровывают, а р-р, содержащий радиоактивную H_3PO_4, выпаривают при 120° до сиропообразной консистенции для удаления избытка HCl. Можно заменить HCl на HBr и осаждать Bi добавлением $\sim$ 10 объемов воды при 80°. Т. Л.

См. также: Технич. анализы 76113, 76172; 21702Бх. Др. вопр. 74691, 74711, 74712, 74741; 21698Бх, 21699Бх, 21739Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

75368. Краткий обзор современных быстрых методов органического элементарного микроанализа. Канадь (Breve rassegna sui metodi rapidi moderni nella microanalisi organica elementare. Canal F.), Lab. scient., 1956, **4**, № 1, 1—5; № 2, 41—45; № 3, 77—84 (итал.)

Обзор. Библ. 92 назв. Т. Л.

75369. Новый автоматический прибор для микроопределения азота по Дюма. Коно, Сато, Судзуки, Исобэ (自動式Micro Dumasの改良．河野哲郎，佐藤[illegible]子，鈴木瑞枝，磯部有子），日本農藝化學會誌，Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, **28**, № 9, 744—748 (япон.; рез. англ.)

Прибор снабжен подвижной печью, которая перемещается до начала кипения или разложения пробы. Изменения давления в трубке для сжигания регистрируются с помощью манометра, заполненного р-ром $CaCl_2$. В небольшую кварцевую трубку, отделенную от трубки для сжигания трехходовым краном, помещают восстановленную Cu. Скорость сжигания пробы при 1030° в атмосфере CO_2 незначительна. Лучшие результаты обеспечиваются сжиганием пробы, покрытой слоем CuO_2, при 900°. Н. П.

75370. Открытие и определение серы в органических материалах. Розенталер (Nachweis und Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen. Rosenthaler L.), Pharmac. acta helv., 1955, **30**, № 7, 282—283 (нем.; рез. итал., франц., англ.)

Для открытия и определения S в органич. материалах водн. или щел. р-р или водн. суспензию испытуемого материала обрабатывают ~12%-ным р-ром $NaClO$ (не содержащим SO_4^{2-}), после выдержки в течение ~12 час. подкисляют HCl, обрабатывают полученный осадок HCl (в случае необходимости при кипячении), фильтруют, нагревают фильтрат до кипения, добавляют $BaCl_2$, кипятят еще некоторое время и отфильтровывают $BaSO_4$. Метод дал хорошие результаты при опытах с $KSCN$, CS_2, ксантогенатом Na, аллилизородановым эфиром, изородановым фенилом, тиозинамином, $CS(NH_2)_2$, пропилтиоурацилом и метиленовой синью; низкий выход $BaSO_4$ наблюдался при опытах с цистином, метионином, этнонином, сахарином и витамином B. Отрицательный результат получен при опыте с *n*-толуолсульфамидом. Т. Л.

75371. **Определение малых количеств органической серы в газах. Ильинская А. А., Конторович Л. М., Рапопорт Ф. М.**, Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1952 (1953), № 1, 269—274

Объемный метод определения органич. S в газах основан на окислении серусодержащих соединений при 750 ± 25°; при этой т-ре окислы азота не образуются. SO_2 поглощают 3%-ным нейтр. р-ром H_2O_2 и определяют SO_4^{2-} титрованием 0,01 н. р-ром щелочи по метиловому красному. При содержании S 10—30 *мг/м³* относительная погрешность 10—15%. Результаты описанного и лампового метода хорошо сходятся. При ~100 *мг/м³* S продолжительность анализа 30—40 мин. (газ пропускают со скоростью 300 *л/час*); при < 10 *мг/м³* S продолжительность анализа соответственно увеличивается. Метод применен для анализа азото-водородных смесей. Т. Л.

75372. **Изучение анализа кислых веществ с помощью электрохроматографии. (Часть 1). Электрохроматография радикалов многоосновных кислот. Атива** (Elect ochromatop aphy による酸根の系統的分析法の研究. その 1. 多鹽基酸の Electrochroma opraphy について. 阿知波繁一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24** № 1, 13—18 (япон.; рез. англ.)

В электрохроматографич. ячейке (ЭЯ), использованной для разделения анионов, между двумя стеклянными пластинами с парафинированной поверхностью плотно зажаты 2—3 листка толстой фильтровальной бумаги (20 × 20 × 0,16 *см*). Через прорезь одной из пластин проходят Pt-электроды диам. 0,3 *мм*. К ЭЯ присоединены приборы для промывной жидкости (ПЖ) и для введения небольших кол-в анализируемого р-ра. Сначала устанавливают равномерный поток ПЖ в ЭЯ, а затем поблизости от электрода наносят образец и пропускают ток от источника с напряжением 200 *в*. При использовании различных ПЖ наблюдается значительный электроосмос в направлении к катоду. При промывании ЭЯ кислотными (0,01 н. CH_3COOH, 0,02 н. H_2SO_4) или основными (1 н. NH_4OH, 0,05 н. $NaOH$) ПЖ радикалы многоосновных к-т располагаются по равнобедренному треугольнику. Радикалы же одноосновных к-т перемещаются прямолинейно. В случае применения основных ПЖ радикалы мигрируют сильнее, чем в случае кислотных ПЖ. Н. П.

75373. **Смещение нитрогрупп во время определения нитрофенолов и нитроанилинов методом Коппешаара. Поправка. Джонсон Мак-Набб, Вагнер** (Displacement of the nitro group during determination of nitrophenols and nitroanalines by the kopрeschaar method. Correction. Johnson L. D., McNabb W. M., Wagner E. C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 392 (англ.)

В статье «Смещение нитрогрупп во время определения нитрофенолов и нитроанилинов методом Коппешаара» (РЖХим, 1956, 26011) восьмое ур-ние на стр. 1494 следует читать: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$. Ур-ние на стр. 1498 следует читать $HgO + 2Br_2 + H_2O \rightarrow 2HOBr + HgBr_2$. М. П.

75374. **Определение карбонильного соединения путем экстракции его 2,4-динитрофенилгидразона. Торен, Хейнрих** (Determination of a carbonyl compound by extraction of its 2,4-dinitrophenylhydrazone. Toren Paul E., Heinrich B. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1986—1988 (англ.)

Для определения продукта конденсации бутадиена с фурфуролом 2, 3, 4, 5-*бис*-(Δ^2-бутилен)-тетрагидрофурфурола (**I**) применен спектрофотометрич. метод, основанный на получении соответствующего 2,4-динитрофенилгидразона (**II**). **II** является более растворимым в изооктане (**III**), чем исходный 2,4-динитрофенилгидразин. 10 *мл* **III**, содержащего 1—20 γ/*мл* **I**, прибавляют к 10 *мл* реактива (ежедневно смешивают 1 объем насыщ. р-ра 2,4-динитрофенилгидразина в спирте, не содержащем карбонильных соединений, с 3 объемами разб. H_3PO_4, 1 : 2). После выдержки в течение 30 мин. в герметически закрытой склянке при непрерывном встряхивании, фазу реактива отсасывают, а фазу **III** промывают 10 мин. разб. (1 : 2) H_3PO_4. Затем отбирают фазу **III** (для образца и контрольной пробы) и спектрофотометрируют при 340 *мμ*. Конц-ию **I** определяют по калибровочной кривой, построенной по образцам с известным содержанием **I**. Построена диаграмма фазового состояния для системы **III** — спирт — вода, показывающая, что в присутствии относительно небольшого кол-ва воды неводн. фаза полностью состоит из **III**. Избыток реактива остается в водн. фазе и не мешает спектрофотометрированию. При употреблении в качестве р-ра сравнения р-ра контрольного опыта зависимость между оптич. плотностью р-ра **II** и молярной конц-ией **I** линейная. Т. Л.

75375. **Микроопределение ароматических нитросоединений при помощи пентацианоаминоферроата натрия. Окума** (ナトリウムペンタシアノアムミンフエロエ ! トによる芳香族ニトロ化合物の微量検出法について. 大熊誠一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 11, 1342—1345 (япон.; рез. англ.)

Изучены р-ции между ароматич. и гетероциклич. нитросоединениями и пентацианоаминоферроатом натрия, приведены полученные окраски и высказаны предположения о механизме образования окрашенных в-в. Т. Л.

75376. **Раздельное определение органических соединений серы в газах. Рапопорт Ф. М.**, Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1952 (1953), № 1, 275—285

Метод раздельного определения CS_2, COS, тиофена (**I**) и меркаптанов в газах основан на избирательном поглощении компонентов газовой смеси; для поглощения CS_2 применяют 98%-ную H_2SO_4, для поглощения **I** — H_2SO_4 с конц-ией ⩽ 93%. Опыты вели с искусств. газовыми смесями с содержанием CS_2 220 *мг/м³*, COS 200—300 *мг/м³*, **I** 140 *мг/м³*. Анализируемый газ разделяют на 3 потока; в первом потоке определяют общее содержание органич. S, во втором — содержание органич. S после промывки газа 98%-ной H_2SO_4 и в третьем — содержание органич. S после промывки газа 93%-ной H_2SO_4 и веретенным маслом. Скорость газовых потоков 12 *л/час*. Т-ра масла для поглощения CS_2 должна быть не выше −5°. Содержание **I** рассчитывают по разности между содержанием S в первом и во втором потоках, CS_2 по разности между содержанием S во втором и в третьем потоках, а содержание COS соответствует содержанию S в третьем потоке. Погрешность определения CS_2 и COS ⩽ 5%, **I** ~1%. Метод применен для анализа коксового газа. Т. Л

75377. **Масс-спектрометрическое определение пропилена и этилена в некоторых промышленных газовых сме-**

сях. **Тихомиров М. В., Касперович А. И., Бык С. Ш.,** Завод. лаборатория, 1954, **20,** № 7, 830—835

Разработан масс-спектрометрич. метод определения C_3H_6 в этилене и этан-этиленовой смеси и определения C_2H_4 в метан-водородной смеси, содержащей C_3H_6; при определении ~ 0,1% C_3H_6 анализ продолжается 20—30 мин.; средняя вероятная погрешность 10%. Анализ осуществляют относительным методом (Johnson C. E., Analyt. Chem., 1947, **19**, 305), при котором измеряют отношения пиков, характерных для массового спектра данного компонента к некоторому (обычно максимальному) пику в спектре смеси. Анализ смеси C_2H_4-C_3H_6 производили по отношению ионных токов I_{41}/I_{28}, где I_{41} — ионный ток за счет осколочных ионов $C_3H_5^+$, а I_{28} — ионный ток за счет мол. ионов $C_2H_4^+$. Установлено, что отношение I_{41}/I_{28} линейно зависит от конц-ии C_3H_6. Для анализа смеси C_2H_6-C_2H_4-C_3H_6 выбраны пики I_{41}, I_{30} и I_{28}, соответствующие ионам $C_3H_5^+$, $C_2H_6^+$ и $C_2H_4^+$. Зависимость отношений I_{41}/I_{30} и I_{41}/I_{28} от конц-ии C_3H_6 в смеси линейная при близких конц-иях двух компонентов. При определении 1—5% C_2H_4 в смеси CH_4-H_2-C_2H_4, при постоянной конц-ии H_2, пользуются отношениями ионных токов I_{26}/I_{16} или I_{26}/I_{15}, где I_{26} — ионный ток за счет $C_2H_4^+$, а I_{16} и I_{15} — за счет $C_2H_4^+$ и CH_3^+. При содержании 30% H_2 погрешность определения C_2H_4 составляет 25%. Т. Л.

75378. **Новый простой метод качественного и количественного определения малых количеств парааминосалициловой кислоты. Островский Ю. М.,** Аптеч. дело, 1955, **4**, № 6, 10—13

При окислении *п*-аминосалициловой к-ты (I) в щел. среде развивается интенсивная оранжево-коричневая окраска. Наибольшая интенсивность окраски достигается при конц-ии щелочи 3—4%. При конц-ии **I** $\leqslant$0,1% кол-во $K_3Fe(CN)_6$, употребляемого в качестве окислителя, составляет 0,4—0,5%. Избыток окислителя на развивающуюся окраску практически не влияет. Окраска стабильна 15—20 мин. Добавление аскорбиновой к-ты стабилизирует окраску, но несколько ослабляет ее. Закон Бера почти выполняется при 0,05—0,1% **I**. Салициловая к-та, аспирин, антифебрин, антипирин, стрептоцид, сульфидин, альбуцид, анестезин и кордиамин в конц-иях $\leqslant$0,1% не мешают. Салицилаты (в отношении к **I**, равном 1:1) вызывают положительную погрешность (4—5%), в присутствии равных кол-в сульфаниламидов погрешность равна +2%. Описанная р-ция применима для качеств. и колич. определения **I**. Т. Л.

75379. **Неводное титрование фенолов. I. Новый индикатор, *п*-нитро-*п'*-аминоазобензол. Такиура, Такино** (フエノールの非水滴定. 第1報. 新しい指示薬. p-ニトロ-p'-アミノアゾ ベンゼン. 瀧浦潔, 瀧野吉雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 9, 971—974 (япон.; рез. англ.)

После испытания ряда азосоединений с группами NO_2 и NH_2 в орто- и пара-положениях, в качестве индикатора для титрования фенолов (**I**) в среде этилендиамина выбран *п*-нитро-*п'*-аминоазобензол (**II**). Произведено титрование ряда I р-ром CH_3OK в присутствии **II** и получены весьма точные результаты. Для титрования **I** с отрицательно заряженными заместителями, напр. нитрофенола. в качестве р-рителя рекомендуется употреблять пиридин, а в качестве индикатора азофиолетовый. Т. Л.

75380. **Термический капиллярный анализ с помощью нового прибора для серийных определений. Лауэр** (Thermische Kapillaranalyse mit einem neuen Reihenuntersuchungsgerät. Lauer F. J.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 10, 789—793 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан прибор для проведения одновременного термич. капиллярного анализа 20 проб восков, жиров и масел (в частности минеральных) в идентичных условиях. Установлено, что погрешности обусловлены способом подвески полос бумаги, сортом бумаги, характером материала сравнения, соотношением т-р и вентиляцией термостата, продолжительностью нагрева и типом исследуемого материала. Применение нового автоматич. прибора устраняет указанные погрешности. Рекомендуется употреблять для термич. капиллярного анализа восков фильтровальную бумагу № 0910. В качестве материалов сравнения применяют стеариновую к-ту, парафин и пчелиный воск. Приведены результаты термич. капиллярного анализа для молока, кофе и чая. Т. Л.

75381. **Разделение и идентификация кислот с помощью хроматографии на бумаге. I. Анионы галоидоводородных кислот. Митчелл** (Separation and identification of acids by paper chromatography. I. The halides. Mitchell Lloyd C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 3, 832—835 (англ.)

Метод применим к аммониевым, калиевым и натриевым солям галоидоводородных к-т (**I**). Вдоль линии у основания листов бумаги ватман № 1 (20 × 20 *см*) наносят через равные промежутки порции по 0,001 *мл* 0,1 *М* (или 0,01 *М*) исследуемых р-ров, помещают лист в сосуд для хроматографирования и проявляют по восходящему методу р-рителем, состоящим из 5 *мл* конц. NH_4OH, разбавленных до 100 *мл* 2-метоксиэтанолом (монометиловый эфир этиленгликоля «метилцеллосольв»). По достижении р-рителем верхнего края листа ~ 4,5 часа) бумагу извлекают из сосуда, отмечают фронт р-рителя и подвешивают в сушильном шкафу для просушки. Опрыскивают 0,005 *М* (или 0,0025 *М*) р-ром $AgNO_3$ (170 или соответственно 85 *мг* $AgNO_3$ растворяют в 1 *мл* H_2O, добавляют 5 *мл* конц. NH_4OH и разбавляют C_2H_5OH до 200 *мл*), если хроматографировали 0,01 *М* (или соответственно 0,01 *М*) р-ры. После испарения спирта один из листов выдерживают несколько секунд на солнечном или ярком дневном свету, а другой опрыскивают свежеприготовленным 0,0005 *М* р-ром пирогаллола (13 *мг* в 200 *мл* этилового спирта) и сушат на воздухе. Описанный способ обнаружения пятен анионов **I** очень чувствителен и позволяет одновременно с ними открывать и пятна K и Na. R_f при 27—29° для F^-, K^+, Na^+, Cl^-, Br^- и J^- в 0,01 *М* р-рах солей NaF, KBr, NH_4Cl и NH_4J (по данным из 10 измерений) равны соответственно: 0,0; 0,07—0,10; 0,15—0,20; 0,50—0,59; 0,65—0,71 и 0,82—0,86; а в 0,1 *М* р-рах каждой из указанных солей: 0,0; 0,08—0,10; 0,16—0,19; 0,45—0,52; 0,58—0,65 и 0,75—0,82. F^- не образует четкого пятна, а образует едва заметную полосу; конец ее часто достигает местоположения пятен катионов и перекрывается ими, но иногда располагается выше их. А. Г.

75382. **Определение тетраметилтиурамдисульфида. Индзима** (テトラメチルチウラムジサルフアイドの分析. 飯島友夫), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, **29**, № 1, 14—15 (япон.; рез. англ.)

Тетраметилтиурамдисульфид (**I**) определяют модифицированным методом Кларка (Clarke D. C., Baum H., Stanley E. L., Hester W. F., Analyt. Chem., 1951, **23**, 1842) следующим образом: **I** восстанавливают Na_2S в водн. р-ре до дитиокарбамата и разлагают последний к-той. Образовавшийся CS_2 титруют в форме ксантогената. Т. Л.

75383. **Определение альдегидов при помощи несимметричного диметилгидразина. Сиджа, Стал** (Determination of aldehydes using unsymmetrical dimethylhydrazine. Siggia Sidney, Stahl C. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1975—1977 (англ.)

Метод определения альдегидов (**I**) основан на прибавлении к анализируемой пробе избытка несимметричного диметилгидразина (**II**) и на оттитровывании непрореагировавшего **II** стандартным р-ром к-ты. **II** реагирует

также и с кетонами (**III**), но основность гидразонов **III** мало отличается от основности **II**, вследствие чего при оттитровании избытка **II** титруются также и гидразоны **III**; благодаря этому в присутствии **III** описанным методом могут быть определены ароматич. (но не алифатич.) **I**. Применяют **II** в виде 0,2 *M* р-ра в этиленгликоле при определении алифатич. **I**, 1 *M* р-ра в этиленгликоле при определении ароматич. **I** и 1 *M* р-ра в CH_3OH при определении двузамещ. бензальдегидов. К 25 *мл* реактива прибавляют навеску ($\sim$0,002 моля алифатич. и 0,01 моля ароматич. **I**), выдерживают при 18—20° 15—20 мин. (в зависимости от типа **I**), добавляют $\sim$50 *мл* CH_3OH и оттитровывают избыток **II** потенциометрически 0,1 или 0,5 н. р-ром HCl в CH_3OH. Параллельно ведут контрольный опыт с 25 *мл* реактива. При титровании употребляют стеклянный и Hg_2Cl_2-электроды. Кол-во **I** (в %) вычисляют по ур-нию $x = (a - b) \cdot N \cdot M \cdot 100/p \cdot 1000$, где a — кол-во HCl, израсходованной на титрование р-ра контрольного опыта, b — кол-во HCl, израсходованной на титрование пробы, N — нормальность HCl, M — мол. вес. **I**, p — навеска. Погрешность определения ±1%. Ацетали и карбоновые к-ты не мешают. Т. Л.

75384. Определение циклогексанона в техническом метилциклогексаноне методом распределительной хроматографии на силикагеле. Франц (Kvantitativní stanovení cyklohexanonu v technickém methylcyklohexanonu rozdělovací chromatografií na silikagelu. Franc Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, **73**—76 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 581—585 (нем.; рез. русс.)

Ранее описанный метод (РЖХим. 1956, 37605) разделения одноатомных фенолов на колонке силикагеля в системе циклогексан — вода применен для быстрого выделения циклогексанона из технич. метилциклогексанона (**I**). Эффективного разделения технич. **I** (4 *мг*) достигают через 4 часа на колонке длиной 65—75 *см* при скорости протекания 180 *мл/час*. В первых фракциях вытекающего р-ра содержатся неотделимые один от другого изомеры **I**, в последующих — чистый циклогексанон, который определяют колориметрически в форме красного продукта р-ции с 2,4-динитрофенилгидразином. Относительная погрешность отдельного определения ±4%; присутствие ⩽ 30% циклогексанола не мешает. Jiri Vaněček

75385. Определение типа углеродных атомов в тяжелых углеводородных продуктах. Мирон (Type carbon atom analysis of heavy hydrocarbon products. Miron Simon), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1947—1956 (англ.)

Описан метод определения процентного содержания ароматич. нафтеновых и алкильных атомов С в углеводородных продуктах с мол. весом >150. Для определения олефиновых и ароматич. двойных связей применяют селективное гидрирование. Атомы С, связанные в кольце, определяют на основе молекулярной ф-лы после исчерпывающего гидрирования. Размер колец вычисляют на основе зависимости между плотностью и мол. весом по ранее описанному способу (Kurtz S. S., Jr, Lipkin M. R., Industr. and Engng Chem., 1941, **33**, 779). Для некоторых продуктов определяют степень конденсации; для других принимают, что 50% способных конденсироваться атомов С в кольце являются конденсированными. Предположение о связывании атомов С в 6-членные кольца или ката-конденсированные кольца не необходимо при ненасыщ. соединениях с олефиновыми связями. Т. Л.

75386. Быстрое определение содержания диальдегида в крахмалах, окисленных периодатом, основанное на количественном взаимодействии со щелочью. Хофрейтер, Александер, Вулф (Rapid estimation of dialdehyde content of periodate oxystarch through quantitative alkali consumption. Hofreiter B. T., Alexander B. H., Wolff I. A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1930—1931 (англ.)

Для определения степени превращения звеньев ангидроглюкозы в крахмале (**I**), окисленном периодатом, в звенья диальдегида (**II**) предложен быстрый метод, основанный на колич. взаимодействии щелочи со звеном **II** в молекуле окисленного **I**. К навеске **I**, с известным содержанием влаги, 0,15—0,2 *г* прибавляют 10 *мл* 0,25 н. NaOH (не содержащего CO_2) и выдерживают в паровой бане 1 мин. Затем охлаждают 1 мин. в водопроводной воде, добавляют 15 *мл* 0,25 н. H_2SO_4, 50 *мл* воды, 1 *мл* нейтр. 0,2%-ного р-ра фенолфталеина и титруют 0,25 н. р-ром NaOH. Титрование может быть также осуществлено потенциометрич. методом. Кол-во звеньев **II** (в%) вычисляют по ф-ле $x = 161 \ (a - b) \cdot 100/p$, где a — общее кол-во основания (в *мэкв*), b — общее кол-во к-ты (в *мэкв*), p — навеска (из расчета на сухое в-во, в *мг*), 161 — средний мол. вес звена **I**, 50% которого превращено в звено **II**. Результаты описанного и гидроксиламинового метода хорошо согласуются. Метод применим для определения 1—100%-ной степени окисления (выраженной в числе звеньев **II** на 100 повторяющихся звеньев). Предположено, что взаимодействие **II** со щелочью происходит по типу р-ции Канниццаро. Т. Л.

75387. К вопросу об аналитическом изучении бромгидрата гиосцина и бромида N-бутилгиосцина. Бильино, Феррато (Contributo allo studio analitico del bromuro di joscina e dell' N-butil bromuro di joscina. Biglino Giuseppe, Ferrato Carlo), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1952—1953, **87**, № 1, 170—175 (итал.)

Изучены спектры поглощения в УФ-области бромгидрата гиосцина (**I**) и бромида N-бутилгиосцина (**II**), их уд. вращение и ряд качеств. р-ций. Установлено, что уд. вращение **II** в водн. р-ре меняется с конц-ией; спектр поглощения **I** в УФ-области не может быть использован для аналитич. целей, так как характеризуется тремя максимумами — при 252, 257,5 и 263,5 *мμ* Т. Л.

75388. Полярографическое определение малеинового гидразида. Такэути, Йокоути, Онода (ポーラログラフ法によるマレイン酸ヒドラジッドの定量. 武内次夫, 横内成人, 小野田潔), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 10, 541—544 (япон.; рез. англ.)

Для определения малеинового гидразида (**I**) в технич. диэтаноламиновой соли **I** растворяют образец в в 0,1 н. р-ре LiCl для получения р-ра с конц-ией $1 \cdot 10^{-3}$ *M*. При полярографировании получают две четкие волны восстановления при —1,77 *в* (н. к. э.) и —2,19 *в* (н. к. э.). Первая волна исчезает при добавлении 9-кратного избытка (из расчета экв. вес **I**) диэтаноламина, вследствие чего для измерений пользуются второй волной. Установлено, что между конц-ией **I** в р-ре диэтаноламина и высотой полярографич. волны существует линейная зависимость. Описанный метод применен для анализа химикатов, употребляемых для обработки картофеля. Т. Л.

75389. Определение полиэтиленгликолей и их производных. Браун (The analysis of polyethylene glycols and their derivatives. Brown E. G.), Manufact. Chemist, 1955, **26**, № 10, 441—442 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв. Т. Л.

75390. Полярографический метод идентификации и определения глюкозы. Ионеску, Раду (O metodă polarografică de identificare şi de dozare a glucozei. Ionescu Silvia, Radu Antonia), Bul. stiint. Acad. R. P. Romîne. Sec. mat. şi fiz., 1955, **7**, № 4, 1143—1148 (рум.; рез. русс., франц.)

Глюкоза (**I**) восстанавливается на капельном Hg-электроде при —1,64 *в*; полярограммы хорошо воспроизво-

димы в интервале 0,1—0,6 *М*. **I**. Высота волны зависит от т-ры; зависимость между lg *H* и 1/*т*, так же как и зависимость между конц-ией **I** и *H*, прямолинейна (*H* — высота волны, *T* — т-ра). В качестве фона рекомендуется 0,01 н. KCl. Для построения калибровочных кривых пользуются р-рами **I**, стабилизированными толуолом. До 3% декстрина полярографич. определению **I** не мешает. Установлено, что в водн. р-рах всегда присутствует альдегидная форма **I** и что **I** восстанавливается на катоде в альдегидной форме. В момент измерений возникает состояние равновесия. Т. Л.

75391. О весовом определении циклогексанона. Кастильони (Sul dosamento gravimetrico del cicloesanone. Castiglioni Angelo), Atti Accad. Sci Torino. Cl. sci. fis. mat. e natur, 1952—1953, **87**, № 1, 18—20 (итал.)

К р-ру ~ 0,1 *г* циклогексанона в 5 *мл* 50%-ного C_2H_5OH прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра свежеперегнанного фурфурола в C_2H_5OH (95°) и 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH. Перемешивают, выдерживают 12—16 час. при 18—20°, вносят кусочек льда и через 15 мин. отфильтровывают продукт конденсации (α, α′-дифурфурилиденциклогексанон), промывают его ~ 100 *мл* воды (4—5°) и сушат при 100°. Весовое соотношение между α, α′-дифурфурилиденциклогексаноном и циклогексаноном составляет 2,5899 : 1. Описанный метод дает точные результаты. Т. Л.

75392. Определение сульфонамидов методом амперометрического титрования. Рыбарж, Скршиван (Stanovení sulfonamidů polarometrickou titrací. Rybář D., Skřivan V.), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 3, 147—149 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Для определения сульфонамидов с помощью $NaNO_2$ конечная точка титрования определялась амперометрич. методом. Ртутный капельный электрод не может быть использован в качестве индикаторного. Индикаторным электродом служит неподвижный или вращающийся Pt-электрод. В качестве электродов сравнения испытаны насыщ. каломельный, графитовый и Pt-электроды. Электроды присоединяют непосредственно к гальванометру; при использовании Pt-электрода сравнения налагают разность потенциалов 0,4 *в*. Н. П.

75393. Флуорометрическое определение N′-метилниацинамида в присутствии ниацинамида с использованием синтетических ионообменивающих смол. Като, Симидзу, Хамамура (Fluorometric determination of N_1-methylniacinamide separately from niacinamide by use of synthetic ion exchange resins. Kato Masaru, Shimizu Hiroshi, Hamamura Yasuji), (京都工藝纖維大學. [illegible] 學部學藝報告, Кёто когэй сэньи дайгаку. Сэньи гакубу гакудзюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibers. Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibers, 1954, **1**, № 1, 131—135 (англ.)

Пробу тканей или органов насекомых (5 *г*) обрабатывают (Kato M., Shimizu H., Science, 1951, **114**, 12) для получения 40 *мл* экстракта; при анализе мочи карбонат удаляют обработкой конц. р-ром $Ba(OH)_2$. К 6 *мл* экстракта прибавляют 4 *мл* воды (р-р А); к другим 6 *мл* экстракта добавляют 1 *мл* р-ра ниацинамида (**I**) (10 γ/*мл*), 1 *мл* р-ра N′-метилниацинамида (**II**) (10 γ/*мл*) и 2 *мл* воды (р-р В). Р-ры А и В пропускают со скоростью 1 *мл/мин* через трубки с 3 *мл* амберлита IRA-400 в OH-форме (для удаления мешающих анионов), вымывают 5 *мл* воды, устанавливают pH р-ра на уровне 5 и пропускают через трубки с KH-4B в Na-форме (для удаления мешающих катионов и **I**); вымывают 39 *мл* горячей воды (при 80—85°). Каждый из объединенных фильтров (80 *мл*) охлаждают до 18—20° и употребляют для определения **I** (см. ссылку выше). Для определения **II** через трубки с KH-4B пропускают 80 *мл* горячего 25%-ного р-ра KCl в 0,1 н. HCl (1 *мл/мин*) и к фильтратам (80 *мл*) прибавляют по 20 *мл* 25%-ного р-ра KCl в 0,1 н. HCl. К пробам полученных р-ров (из р-ров А и В) по 25 *мл* прибавляют по 0,03 *мл* 6 н. NaOH, 0,5 *мл* 30%-ного H_2O_2 и после встряхивания (1 мин.) 0,03 *мл* HCl. По 1 *мл* каждой смеси помещают в пробирки из нефлуоресцирующего стекла и добавляют по 1 *мл* 25%-ного р-ра KCl в 0,1 н. HCl, 9,5 *мл* ацетона, 8,2 *мл* 6 н. NaOH (в контрольных опытах добавляют 9 *мл* ацетона). Через 4 мин. в каждую пробирку добавляют по 0,3 *мл* 6 н. HCl, нагревают в водяной бане 2 мин., охлаждают, добавляют по 1 *мл* 20%-ного р-ра KH_2PO_4, 1 *мл* воды и измеряют флуоресценцию с помощью флуорометра или путем титрования флуоресцентным р-ром, приготовленным из р-ра **II** с конц-ией 5 γ/*мл*. Кол-во **II** (в γ на 5 *г* пробы или 20 *мл* мочи) равно $x = acf/(b - a)$, где *a* — кол-во стандартного р-ра (в *мл*), добавленного к р-ру контрольного опыта (для А); *b* — кол-во стандартного р-ра (в *мл*), добавленного к р-ру контрольного опыта (для В); *c* — кол-во **II** (в γ), добавленного к р-ру В; *f* — фактор разбавления (40/6). Метод применен для исследования метаболизма триптофана. Т. Л.

75394. Полярографическое определение акрилонитрила в присутствии персульфата калия. Страус, Дайер (Polarographic determination of acrylonitrile in presence of potassium persulfate. Strause Sterling F., Dyer Elizabeth), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1906—1908 (англ.)

Метод полярографич. определения акрилонитрила (**I**) в водн. р-рах (Bird W. L., Hale C. H., Analyt. Chem., 1952, **24**, 586) изучен и модифицирован для определения **I** в присутствии $K_2S_2O_8$. Полярографич. измерения вели в полярографе Гейровского, с периодом каплепадения 5,11 сек. (в качестве фона употребляли 0,02 *М* р-р иодида тетраметиламмония). $E_{1/2}$ **I** (по отношению к донному Hg-аноду) составляет — 1,75 *в* (присутствие O_2 не мешает, полярографируют при —1,5 и —2,0 *в*). Ввиду того, что $E_{1/2}K^+$ составляет —1,90 *в*, диффузия K^+ начинается в тот момент, когда диффузия **I** достигает максимума; в результате этого образуется сплошная полярографич. волна. Установлено, что диффузионные токи **I** и K^+ являются алгебраически аддитивными в широком интервале конц-ий, вследствие чего, для определения конц-ии **I** в водн. р-рах, в присутствии известного кол-ва $K_2S_2O_8$ можно пользоваться графич. способом или проверенным статистич. методом ур-нием $X_2 = 0{,}0845\ Y - 0{,}0609\ X_1 - 0{,}0254$, где X_2 — конц-ия **I** (*М* 10^4), *Y* — наблюдаемая величина диффузионного тока (в *мм* высоты волны), X_1 — конц-ия K^+ (*М* 10^3). Для предотвращения окисления иодида тетраметиламмония за счет $S_2O_8^{2-}$ к смеси прибавляют гидрохинон в кол-ве $6 \cdot 10^{-4}$ *М* на $4 \cdot 10^{-4}$ *М* $K_2S_2O_8$. Присутствие HCN, CH_2O и других продуктов, образующихся при окислении **I** в присутствии $K_2S_2O_8$, не мешает. Метод применим для контроля при процессах полимеризации, в которых в качестве сомономера присутствует **I**. Т. Л.

75395. Открытие оксибензальдегидов и мочевин при помощи диметилглиоксима и тиосемикарбазида. Окума (ジメチルグリオキシムとチオセミカルバチッドによるオキシベンツアルデヒド及び尿素化合物の検出法. 大熊誠一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1291—1292 (япон.; рез. англ.)

о- или *п*-оксибензальдегиды или их алкильные эфиры и производные мочевины дают окраску (от красной до красновато-пурпурной) при взаимодействии с диметилглиоксимом и тиосемикарбазидом. Р-ция является специфической и применима для идентификации указанных соединений. Т. Л.

75396. Цветная реакция семикарбазонов и тиосемикарбазонов с диметилглиоксимом и оксибензальдегидами. Окума (ジメチルグリオキシムとオキシベンツアルデヒドによるセミカルバゾン及びチオセミカルバゾン類の呈

色反應について. 大熊誠一), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1249—1252 (япон.; рез. англ.)

Семикарбазоны (**I**) и семикарбазиды (**II**) альдегидов или кетонов при нагревании с диметилглиоксимом (**III**) и HCl дают характерную окраску от красной до красновато-пурпурной. Небольшое кол-во образца или каплю его спирт. р-ра смешивают с 1 каплей 3%-ного р-ра **III** в HCl и нагревают на водяной бане. Тиосемикарбазоны и тиосемикарбазиды не дают описанной р-ции, но в присутствии *о*- или *п*-оксибензальдегидов и алкоксибензальдегидов появляется окраска (от красной до красновато-пурпурной). Присутствие указанных оксибензальдегидов значительно повышает чувствительность р-ции **I** и **II** с **III**. Небольшое кол-во образца или 1 каплю его спирт. р-ра смешивают с 1 каплей 3%-ного р-ра **III** в HCl и 1 каплей 10%-ного спирт. р-ра ванилина и нагревают на водяной бане; через ⩽5 мин. развивается окраска (от красной до красновато-пурпурной). Т. Л.

75397. Полярографическое определение акрилонитрила в спирто-водных растворах. Платонова М. Н., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 3, 310—312 (рез. англ.)

Между высотой волны акрилонитрила в спиртоводном р-ре 0,01 *М* хлорида тетраэтиламмония и его конц-ией в пределах от 0,3 до 12,04 *ммоль/л* существует прямая пропорциональность. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ равен 2,05 *в* относительно насыщ. к. э. Акрилонитрил восстанавливается на капельном Hg электроде необратимо. В электродной р-ции участвует два электрона. Предполагаемый механизм восстановления акрилонитрила $CH_2 = CH - C \equiv N + 2e + 2H^+ \rightarrow CH_3 - CH_2 - C \equiv N$. В. С.

75398. Полярографическое определение нафталина в виде α-нитронафталина. Безуглый В. Д., Огданец Н. Д., Тр. Комис. по аналитич. химии АН СССР, 1956, **7(10)**, 149—154

Нафталин (0,0005—0,01 *г*) для последующего полярографич. определения нитруют действием 3 мл HNO_3 уд. в. 1,33 при 60° в течение 15 мин. Аликвотную часть полученного продукта вводят в электролизер, содержащий 0,2 н. р-р CH_3COONa в 50%-ном CH_3OH, пропускают H_2 и полярографируют. В кислом р-ре на полярограмме появляются 2 волны с потенциалами полуволны соответственно 0,55 и от —1,0 до 1,1 *в* по отношению к внутреннему аноду. Первую волну, вдвое превосходящую по высоте вторую, авторы приписывают следующей электродной р-ции: $C_{10}H_7NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C_{10}H_7 \cdot NHOH + H_2O$. Вторую волну авторы приписывают дальнейшему восстановлению $C_{10}H_7 \cdot NHOH$ до $C_{10}H_7NH_2$ с присоединением 2 электронов. Вторая волна полностью исчезает в щел. среде, а высота первой волны в интервале pH 2—13 остается постоянной. Максимумы в кислой и щел. средах подавляются введением добавок желатины. График $E = f[\lg(i/i_d - i)]$ имеет вид прямой линии с наклоном 0,5, что указывает на необратимый характер восстановления α-нитронафталина. При навеске нафталина от 0,001 до 0,011 *г* ур-ние Ильковича выполняется, что использовано для колич. определения нафталина. При конц-ии нафталина в воздухе 0,000333—0,00062 *г/л* ошибка определения не превышает 3,6%. Н. П.

75399. Изучение действия аминов на цветную реакцию с участием хлорного железа и новая цветная реакция на амины. Косугэ, Миясита, Кавамура (鹽化鉄呈色反應におけるアミン類の影響及びアミン類の新呈色反應について小菅卓夫, 宮下修一, 河村富美子), 金澤大學薬學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept. Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1955, **5**, 9—11 (япон.; рез. англ.)

Амины тормозят цветную р-цию открытия фенолов с помощью хлорного железа. Описана новая цветная р-ция некоторых аминов с хлорным железом и пирогаллолом. Н. П.

75400. Фотометрическое определение *п*-оксифенилметиламинопропанола. Волдан (Kolometrické stanovení *p*-hydroxyfenylmethylaminopropanolu. Voldan M.), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 3, 146—147 (чеш.; рез русс., англ., нем.)

Метод колич. определения солянокислого *п*-оксифенилметиламинопропанола в препаратах Корниген и Суприфен основан на использовании цветной р-ции с реактивом Милона. Максимум поглощения образующегося окрашенного продукта находится при 510 *мμ*. Закон Бера при конц-ии солянокислого *п*-оксифенилметиламинопропанола от 20 до 100 *γ/мл* выполняется. Н. П.

75401. Определение винилацетата в сополимерах винилхлорида с винилацетатом. Лардера, Черния, Мори (Determinazione dell'acetate di vinile nei copolimeri clorure di vinileacetato di vinile. Lardera Maria Rosa, Cernia Enrico, Mori Adelio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 1-3, 194—198 (итал.)

К навеске сополимера ~0,5 *г* прибавляют 20 *мл* диоксана, пропускают струю N_2 и после 5-минутного кипячения вводят по каплям 10 *мл* 1 н. C_2H_5ONa. После омыления при кипячении в течение 1 часа (в струе N_2) добавляют 80 *мл* воды и отгоняют 50 *мл* дистиллата. Добавляют 20 *мл* 20%-ной H_2SO_4, 2 *г* Ag_2SO_4 и начинают отгонять CH_3COOH с водяным паром; дистиллат собирают в приемнике с 0,1 н. NaOH. Конец отгонки CH_3COOH определяют отдельной пробой с подщелоченной водой с добавкой фенолфталеина. При анализе пластич. материала, полученного сополимеризацией в эмульсии, в суспензии и в р-ре получены достаточно точные результаты. Т. Л.

75402. Статистическое изучение реакции Фрейдвейлера, применяемой для определения тартрата эрготамина. Бонтан (Étude statistique de la réaction de Freudweiler appliquée au dosage du tartrate d'ergotamine. Bontemps R.), J. pharmac. Belgique, 1955, **10**, № 11-12, 369—378 (франц.; рез. флам.)

Для отыскания оптимальных реакционных условий при проведении миним. числа экспериментов рекомендуется описанный ранее метод (Box G. E. P., Wilson K. B., J. Roy. Statist. Soc., **B13**, № 1, 2—45). Данный метод проверен на спектрофотометрич. определении тартрата эрготамина р-цией с ванилином в присутствии H_2SO_4; изучено влияние конц-ий H_2SO_4 и ванилина и т-ры водяной бани и показана целесообразность применения указанного статистич. метода. Т. Л.

75403. Определение β,β'-оксидипропионитрила и этиленциангидрина в присутствии акрилонитрила методом спектрометрии в инфракрасной области. Дапр, Армстронг, Клейн, О'Коннор (Determination of Beta, Beta'-oxydipropionitrile and ethylene cyanohydrin with acrylonitrile by infrared absorption Dupre Elsie F., Armstrong Anne C., Klein Elias, O'Connor Robert T.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1878—1879 (англ.)

Опыты вели с ИК-спектрофотометром Бекмана IR-2T с кюветой 0,4 *мм* из NaCl. В области 8—11 μ акрилонитрил (**I**) и образующиеся в качестве побочных продуктов при р-циях **I** β,β'-оксидипропионитрил (**II**) и этиленциангидрин (**III**), применявшиеся при опытах в виде р-ров в $CHCl_3$, дают сильные полосы поглощения при таких длинах волн, при которых 2 других компонента являются прозрачными. Для колич. анализа выбраны максимумы поглощения: для **I** при 10,36 μ, для **III** при 9,42 μ и для **II** при 8,85 μ (Ширина щели, соответственно 0,35; 0,44 и 0,28 *мм*). Закон Бера выполняется для **I** при конц-ии **I** 4—10 *г/л*, **II** 2—10 *г/л*, **III** 2—10 *г/л*. Уд. поглощение при $_{макс}$ для чистых **I**, **II** и **III** соответственно 2,14; 2,70 и 2,08. Содержание **I**, **II** и **III** в смеси вычисляют на основании системы ур-ний:

$x = (0{,}4671\ C - 0{,}0119\ A - 0{,}0199B) \cdot 100$, $y = (0{,}3715\ A - 0{,}0158\ B - 0{,}0073\ C) \cdot 100$; $z = (0{,}4821\ B - 0{,}0364\ A - 0{,}0028\ C) \cdot 100$, где x, y и z — соответственно содержание **I**, **II** и **III** (в %), A, B и C — уд. поглощение образца соответственно при 8,85, 9,42 и 10,36 μ. При опытах со спектрофотометром Перкина — Эльмера, модель 21, характеристики которых отличаются от характеристик спектрофотометра Бекмана, пользуются ур-ниями: $x = (0{,}5565C - 0{,}0071A - 0{,}0162B) \cdot 100$, $y = (0{,}4095A - 0{,}0173B - 0{,}0056C) \cdot 100$; $z = (0{,}5788B - 0{,}0323A - 0{,}0065C) \cdot 100$ (ширина щели, при замерах при 10,36, 9,42 и 8,85 μ, соответственно 0,11; 0,092 и 0,08 *мм*). Метод дает достаточно точные результаты и применим для анализа смесей, получаемых при цианоэтилировании хлопка. Т. Л.

75404. Новая цветная реакция витаминов D. Лайнесс, Куаккенбуш (New color reaction for vitamins D. Lyness W. I., Quackenbush F. W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1978—1980 (англ.)

При взаимодействии витамина D (**I**) (D_2 и D_3) с реактивом на основе J_2 и дихлорэтана развивается желтая окраска, интенсивность которой может быть повышена путем добавления *n*-хлорбензоата $Hg(2+)$ (**II**). Для приготовления реактива 750 *мл* технич. дихлорэтана встряхивают с 2 порциями (по 50 *мл*) конц. H_2SO_4, органич. слой промывают водой и 2%-ным р-ром $NaHCO_3$, сушат над Na_2SO_4 и фильтруют через колонку (20×200 *мм*) силикагеля; к вытекающему р-ру добавляют 80 γ/*мл* **II** и J_2 в таком кол-ве, чтобы оптич. плотность р-ра при 500 *м*μ составила 0,182 ± 0,002 (или при 450 *м* μ 0,076 ± 0,002). Для построения кривых светопоглощения в ряд пробирок с 3 *мл* реактива добавляли, через различные периоды времени, по 3 *мл* 0,10 *мМ* р-ра **I**. Установлено, что окрашенный комплекс **I** имеет отчетливый максимум поглощения при 450 *м*μ; максим. интенсивность окраски достигается через ~ 7 мин, после чего окраска становится слабее. Реактив является весьма специфичным для **I**, различные стерины не дают окраски; витамин А дает слабую фиолетовую окраску и частично поглощает при 450 *м*μ, вследствие чего его рекомендуется удалять (напр., хроматографич. методом). Погрешность определения ± 2%. Предположено, что окрашенное соединение образуется в результате р-ции между активным J^- и **I**, добавление **II** повышает конц-ию J^-. Т. Л.

75405. Хроматографическое разделение и количественное определение производных стеринов, аминов, кислот и альдегидов, меченных J^{131}. Стокс, Фиш, Хикки (Chromatographic separation and quantitative estimation of iodine-131 — labeled derivatives of sterols, amines, acids, and aldehydes. Stokes William M., Fish William A., Hickey Frederick C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1895—1898 (англ.)

В качестве адсорбента употребляли смесь кремневая к-та-целит 535 (2 : 1). Компоненты смеси выдерживали 12 час. при 200°. Опыты вели в приборе, основными частями которого являются хроматографич. колонка, резервуар с проявителем, Pb-экран и сцинтилляционный счетчик для непрерывного измерения активности отдельных зон. Произведены опыты по разделению меченных J^{131}, *n*-иодбензоатов холестенила и холестерила (длина колонки 60 *см*, диам. 1,8 *см*, р-ритель C_6H_6-скеллисольв, С, 1 : 10), *n*-иодбензоатов Δ^7-холестенила и холестерила (длина колонки 90 *см*, диам. тот же, р-ритель тот же), N-*n*-иодбензоил-*о*-толуидина и N-*n*-иодбензоил-*м*-толуидина (длина колонки 45 *см*, диам. 1,4 *см*, р-ритель 1%-ный р-р CH_3COOH в C_6H_6), пропионо- и ацето-*n*-иоданилидов (длина колонки 75 *см*, диам. 1,8 *см*, р-ритель 5%-ный р-р пропанола-1 в скеллисольве С), *n*-иодфенилгидразонов *о*- и *м*-нитробензальдегидов (диам. колонки 1,8 *см*, длина 60 *см*, р-ритель 5%-ный р-р 1,4-диоксана в скеллисольве С). Степень разделения контролировали в некоторых случаях при помощи C^{14}. Для всех изученных пар производных достигнуто удовлетворительное разделение. Т. Л.

75406. Химическое определение веществ наперстянки, действующих на сердце. Вāштаг, Тужон (Adatok a digitalis szívreható anyagainak kémiai meghatározásához. Vastagh Gábor, Tuzson Pálné), Magyar kém. folyóirat, 1953, **59**, № 7, 212—218 (венг.)

75407. Исследование крахмала и родственных полисахаридов. Морита (Characterization of starch and related polysaccharides by differential thermal analysis. Morita Hirokazu), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 1, 64—67 (англ.)

Навеску полисахарида (150 *мг*) помещали между двумя слоями (весом по 200 *мг*) прокаленной Al_2O_3 и спрессовывали под давл. 14 *кг/см*². Термограммы снимали при нагревании проб в атмосфере очищ. N_2 со скоростью 10° в 1 мин. Установлено, что моносахариды, как правило, подвергаются эндотермич. разложению вскоре после т-ры плавления (α-d-глюкоза при 205°). Термограммы, полученные для крахмала, показывают влияние предварительной обработки; существенное различие отмечено для фракций амилозы и амилопектина. Термограммы макромолекулярных в-в, содержащих α-связи (кукурузный крахмал, гликоген, декстран), отличаются ходом эндотерм в области 150—320°. Термограммы для целлюлозы различного ботанич. источника являются почти идентичными. Методом спектроскопии в ИК-области продуктов пиролиза при т-рах эндотермич. р-ций показано, что Al_2O_3 не может расцениваться в качестве совершенно инертного продукта; при повышении т-ры интенсивность полосы поглощения группы OH при 3000 *см*$^{-1}$ уменьшается. Т. Л.

75408. Некоторые компоненты газовой фазы табачного дыма. Осборн, Адамек, Хобс (Some components of gas phase of cigarette smoke. Osborne J. Scott, Adamek Stephen, Hobbs Marcus E.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 211—215 (англ.)

Разработан метод анализа газовой фазы табачного дыма, включающий стандартизацию процедуры курения, фильтрование, низкотемпературное фракционирование газов в замкнутой цельностеклянной системе и качеств. анализ полученных фракций методом компенсационной спектрометрии в ИК-области; для проверки полученных результатов пользовались масс-спектрометром. Установлено, что содержание карбонильных соединений, CH_3OH, HCN, CO, CO_2 и углеводородов высокого мол. веса значительно изменяется в зависимости от сорта табака, в то время как содержание углеводородов низкого мол. веса, в частности CH_4, остается примерно постоянным. Кроме указанных соединений, в газовой фазе табачного дыма обнаружен воздух, избыток N_2, избыток ArH_2, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2, изопрен, бутадиен, ацетальдегид, ацетон, метилэтилкетон, диацетил, COS, хлористый метил и вода. Результаты методов спектрометрии в ИК-области и масс-спектрометрического удовлетворительно сходятся. Т. Л.

75409. Определение анионных моющих средств в поверхностных и сточных водах при помощи метилового зеленого. Мур, Колбесон (Determination of anionic detergents in surface waters and sewage with methyl green. Moore W. Allan, Kolbeson Raymond A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 161—164 (англ.)

К пробе воды (20 *мл*) добавляют 10 *мл* буферного р-ра (7,5 *г* глицина и 5,8 *г* NaCl в 1 *л* р-ра разбавляют 0,1 н. HCl до pH 2,5) и 2 *мл* 0,5%-ного р-ра метилового зеленого. Перемешивают, добавляют 40 *мл* C_6H_6 и встряхивают 1 мин. После отстаивания снова встряхивают, к органич. слою добавляют 15 *мл* воды, забуференной до pH 2,5 и встряхивают ~30 сек. После отделения воды органич. слой переносят в кювету и спектрофотометри-

руют при 615 $m\mu$. Калибровочную кривую строят по Na-соли лаурилсульфата. При ~10 γ Na-соли лаурилсульфата среднеквадратичная погрешность ±0,31, при ~ 50 γ ± 0,84. Т. Л.

75410. Лабораторные методы оценки потерь за счет испарения для нефтепродуктов. Головчак, Бальдешвилер (Laboratory methods for evaluation of evaporation losses of petroleum products. Holowchak Joseph, Baldeschwieler E. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1941—1947 (англ.)

Разработано 2 лабораторных метода для точной оценки потерь за счет испарения и описаны применяемые приборы. 1. Описанный ранее метод (Chenicek G. W., Whitman W. G., Oil and Gas J., 1930, **29**, 78) модифицирован: измеренное кол-во сухого воздуха барботируют через определенный объем смеси углеводородов при установленной т-ре со скоростью, обусловливающей насыщение воздуха парами углеводородов. Упругость паров смеси углеводородов вычисляют на основе объема выделенных паров, общего кол-ва воздуха и паров и давления на газометре. 2. Для оценки влияния потерь за счет испарения на плотность исследуемого образца строят кривую плотность — потери за счет испарения. Оба метода дают достаточно точные результаты; чувствительность 1-го метода соответствует потере в весе 0,04%, чувствительность 2-го 0,01%. Результаты исследования сырой нефти обоими описанными методами хорошо согласуются. Т. Л.

См. также: Хроматография 21708Бх, 21710—21714Бх. Технич. анализ 75954, 76113, 76115, 76639, 76667, 76785, 76885; 21705Бх, 21741Бх. Др. вопр. 75953, 76193—76196, 76571, 76672, 76805; 21698Бх, 21699Бх, 21721Бх, 21725Бх, 21728Бх, 21731—21735Бх, 21737Бх, 21739Бх, 21747Бх, 21749Бх, 21753Бх, 21799Бх, 22170Бх, 22506Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

75411. Автоматический β-спектрометр высокого разрешения. Беркхофф, Смит, Хаббелл, Чека (High resolution automatic beta spectrometer. Birkhoff Robert D., Smith Arthur W., Hubbell Harry H., Jr, Cheka Joseph S.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 10, 959—962 (англ.)

Кратко описана конструкция β-спектрометра с однородным магнитным полем и его электрич. схема. Разрешение момента прибором таково, что ширина однородных по энергии линий на половине максимума интенсивности составляет 0,22%. Спектрометр используется для анализа линий спектра конверсии γ-лучей Hg^{198} с энергией 411 *кэв*. Полученные для конверсии отношения K : L : M : N равны 1 : 0,361 : 0,100 : 0,027, а отношение $(L_I + L_{II}) : L_{III}$ составляет 5,9. В. Л.

75412. Теория молекулярного генератора и молекулярного усилителя мощности. Басов Н. Г., Прохоров А. М., Ж. эксперим и теор. физики, 1956, **30**, № 3, 560—563

См. РЖХим, 1956, 29435.

75413. Исследование возможности улучшения техники съемки спектров комбинационного рассеяния. Сообщение I. Разработка новых Hg-ламп. Зимон, Кригсман, Штегер (Untersuchungen zur Verbesserung der ramanspektroskopischen Aufnahmetechnik. I. Mitteilung: Die Entwicklung von neuen Hg-Brennern. Simon A., Kriegsmann H., Steger E.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 4, 190—201 (нем.)

Описана конструкция новых ртутных ламп среднего давления, постоянного и переменного тока, высокой интенсивности с воздушным и водяным охлаждением, предназначенных для получения спектров комб. расс. (СКР) жидких в-в, и спец. лампы для исследования спектров твердых тел. Интенсивность возбуждающей линии Hg*e* (4358 A) в Hg-лампах среднего давления значительно выше интенсивности двух других линий Hg*f* и Hg*g* триплета и соотношение их интенсивности более благоприятно для исследования СКР, чем в лампах высокого давления. Hg-лампы среднего давления не дают фона и мешающих линий в получаемом с их помощью СКР. В приведенном спектре $(NaPO_3)$, полученном при использовании описанных ламп и трудно возбуждаемом с помощью Hg-ламп высокого и низкого давления, отчетливо наблюдаются линии $\Delta\nu$ 660 $см^{-1}$ и $\Delta\nu$ 1154 $см^{-1}$. В. Л.

75414. Иенский спектроскоп с интерференционным фильтром. Рётгер (Das Jenaer Interferenzfilter-Spektroskop. Rötger Helmut), Exptl. Techn. Phys., 1955, **3**, Sonderheft, 88—103 (нем.)

Описана конструкция спектроскопа для области длин волн 40—75 $m\mu$. В приборе применяется интерференционный фильтр размером 20 × 76 *мм*, в котором слои металла напылены таким образом, что длина волны максим. пропускания в интервале длин волн 40—75 $m\mu$ практически линейно смещается по всей длине фильтра. Приведены кривые пропускания одиночного и сдвоенного фильтра такого типа для длин волн 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 $m\mu$. Показано, что разрешающая способность спектроскопа с таким фильтром позволяет разделить линии Hg 578 и Na 589 *м* . Описана конструкция регистрирующей части спектроскопа, позволяющая устанавливать длину волны с точностью до 1—2 $m\mu$. Применяемый интерференционный фильтр пригоден для получения всех дополнительных цветов. Приводятся сенситометрич. кривые эмульсий Agfa-Isopan F 17/10°, Agfa-Röntgen-Fluorapid, полученные на описываемом спектроскопе. Спектроскоп предназначен для колориметрич. измерений в хим. и фармацевтич. пром-сти, а также для анализа красок в текстильной пром-сти. В. Л.

75415. Определение силы линий из исследований относительных интенсивностей. Пеннер (Line — strength determinations from relative intensity experiments. Penner S. S.), Proc. Nat. Sci. Found. Conf. Stellar Atmosph. Indiana Univ., 1954, 50—51 (англ.)

Для облегчения колич. определения силы линий f в спектрах излучения пламен предлагается использовать метод измерения относительных интенсивностей линий при одно-, двух- и трехкратном прохождении луча через пламя. При этом условия опыта делаются такими, чтобы полное поглощение для двух- и трехкратных прохождений луча были заметно меньшим, чем соответственно удвоенное или утроенное поглощение в опытах с одним проходом луча. Используя теоретич. кривые для возрастания поглощения, можно определить форму и значение f для каждой из спектральных линий. Этим путем можно обнаружить эффект вращательно-колебательного взаимодействия на значение f. В. Д.-К.

75416. Способ фотометрирования с широкой и длинной щелью. Тэхт В. П., Хейн Е. А., Тр. Ленингр. металл. з-да, 1955, № 2, 100—105

75417. Прием, применяемый при определении pH. Рёдер (Ein praktischer Kunstgriff bei der pH-Bestimmung. Roeder Georg), Chem. Labor und Betrieb, 1953, **4**, № 9, 473 (нем.)

Описана конструкция стеклянной ячейки с трубкой, заполненной насыщ. р-ром KCl с добавкой агар-агара, предназначенной для соединения к. э. сравнения с электродом для измерения pH. В. Л.

75418. Инфракрасная капиллярная кювета для летучих жидкостей. Пирсон, Олсен (Infrared capillary cell for volatile liquids. Pierson Raymond H., Olsen Allen L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2022 (англ.)

Капиллярная кювета для умеренно летучих жидкостей состоит из двух пластинок каменной соли, прижатых одна к другой и имеющих небольшую полость в верхней части для пополнения убыли испаряющейся жидкости. Наполнение кюветы исследуемой жидкостью осуществляется шприцем. При исследовании в кювете без прокладок между пластинами толщина слоя жидкости определяется предварительно по сравнению ее поглощения с поглощением той же жидкости в кювете с известной толщиной прокладки. Кювета для сильно летучих жидкостей имеет стеклянные или тефлоновые прокладки. В верхнюю полость кюветы вставляется тефлоновый переход к стеклянной трубке, из которой осуществляется пополнение убыли испаряющейся жидкости. Объем в-ва, необходимый для записи спектра, в описываемых кюветах, для CS_2 составляет 1,5 *см*^{3}, а для ацетона $\sim$ 0,5 *см*^{3}. В. Л.

75419. Определение длин волн в спектре, регистрируемом с помощью спектрофотометра Бекмана, модель ДК-1. Левин, Фэрбанкс (Assignment of wave lengths on spectra recorded with Beckman model DK-1 spectrophotometer. Lewin S. Z., Fairbanks R. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2020 (англ.)

Для точного определения длин волн в спектре, получаемом на регистрирующем спектрофотометре Бекмана, модель ДК-1, имеющем нелинейную шкалу длин волн, используется градуировочная шкала, нанесенная на пластинку из органич. стекла. Описывается способ изготовления шкалы. Градуировка шкалы длин волн производится по эмиссионному спектру Hg и по полосам абсорбции H_2O и $CHCl_3$. В. Л.

75420. Прибор для автоматического измерения интегрального поглощения. Вильямс (Device for automatic measurement of integrated absorbance. Williams V. Z.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 2017—2018 (англ.)

Кратко описано приспособление к двулучевому ИК-спектрометру Перкина-Эльмера, модель 21, позволяющее определять интегральное поглощение (ИП) исследуемых в-в. При измерении ИП исключаются ошибки, связанные с нелинейностью отсчета спектрального прибора, и достигается точность измерения 1%. На примере измерения ИП и поглощения в максимуме полосы $\Delta\nu$ = 961,5—1001,5 *см*$^{-1}$ изооктана, растворенного в *н*-гептане, показано более точное выполнение закона Бера в широкой области конц-ий в единицах ИП. Отмечается, что нестабильность шумов электрич. части прибора вносит меньшую погрешность в отсчеты величин ИП. В. Л.

75421. Новый тип интерференционного эталона. Тарасов К. И., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 1, 103—104

Предлагаемый интерференционный эталон представляет собой видоизмененный эталон Фабри-Перо, в котором в качестве отражателей использованы две плоскопараллельные пластинки, покрытые с обеих сторон интерференционными пленками диэлектриков. С внешней стороны пластинки покрываются пятью, а с внутренней — семью пленками TiO_2—SiO_2—...—TiO_2, нанесенными хим. способом. Показано, что описываемый тройной эталон обладает бо́льшей разрешающей силой, чем обычный эталон Фабри-Перо с тем же общим числом интерференционных пленок диэлектрика. В. Л.

75422. Простой метод контроля температуры призмы. Норрис (A simple method of controlling the temperature of a prism. Norris K. P.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 3, 125 (англ.)

В существующих системах ИК-монохроматоров осуществляется контроль т-ры призмы с точностью до $\sim$ 0,6°. Эта величина обусловливается большой теплоемкостью деталей монохроматоров, вызывающей появление времени задержки при передаче тепла от нагревателя к призме. Автор поместил у термометра, контролирующего т-ру призмы, дополнительный нагреватель, работающий синхронно с основным нагревателем и повышающий т-ру термометра с той же скоростью, с которой основной нагреватель повышает т-ру призмы (0,01° в 30 сек.). Введение такого нагревателя улучшило точность контроля т-ры призмы в рабочих условиях до $\pm$ 0,025°. В нерабочих условиях, когда отсутствует нагревание в результате поглощения призмой ИК-излучения, достигается контроль т-ры призмы с точностью до $\pm$ 0,005°. Для уменьшения разности т-р между верхним и нижним основаниями призмы ставилась медная пластинка, соединяющая оба основания и выравнивающая т-ру до 0,2°. Л. В.

75423. Многослойные пленки для ультрафиолетовой области спектра. Барр, Дженкинс (Multilayer films for the ultraviolet. Barr William L., Jenkins F. A.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № **2**, 141—142 (англ.)

Кратко обсуждаются оптич. свойства диэлектриков: Sb_2O_3, MgF_2, $PbCl_2$ и криолита, используемых обычно для получения многослойных покрытий пластинок эталона Фабри-Перо в УФ-области спектра. Исследовано пропускание покрытий из $PbCl_2$ и Sb_2O_3 с толщиной пленки, равной удвоенной длине волны в области 3500 А. Показано, что область пропускания Sb_2O_3 на 80 А сдвинута в более коротковолновую область по сравнению с областью пропускания покрытия из $PbCl_2$. Пропускание 11-слойного интерференционного фильтра из этих в-в в области полосы пропускания 3725 А, составляет 93,6%. Кварцевые пластины интерферометра с 7-слойными покрытиями этими в-вами полностью сохраняют свои оптич. свойства в течение нескольких недель. В. Л.

75424. Об определении абсолютных интенсивностей из абсорбционных измерений с однократной и многократной длиной оптического пути. Пеннер, Арёсте (On the determination of absolute intensities from single- and multiple-path absorption measurements. Penner S. S., Aroeste H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2244—2247 (англ.)

Рассматриваются различные способы расчета величин абс. интенсивностей спектральных линий. Предложена эксперим. методика, позволяющая определять абс. интенсивность и контур спектральной линии на основе абсорбционных измерений с однократной и многократной длиной оптич. пути. Предлагаемая методика включает абсорбционные измерения в условиях, при которых интегральное поглощение является чувствительной функцией спектрального контура линий. Предлагаемый метод применен к расчету абс. интенсивности линии, принадлежащей переходу $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ (0,0) полосы OH и основных линий вибрационно-ротационного спектра CO. Эксперим. данные для расчета абс. интенсивности полосы (0,0) OH получены путем измерения поглощения смеси H_2O и O_2 в кювете длиной 50 *см* с исходной и утроенной длиной оптич. пути. В. Л.

75425. Разработка и исследование термостойких поляризационных светофильтров. Дистлер Г. И., Парвова Е. В., Кристаллография, 1956, **1**, № 2, 221—227

На основе дегидратированных пленок поливинилового спирта получены образцы термостойких поляроидов для видимой области спектра. Природа дихроизма этих пле-

ной изучена с помощью ИК-спектров поглощения; обнаружены сопряженные двойные связи, обусловливающие дихроизм. В. Л.

75426. **Оптические свойства новых ультрафиолетовых поляризационных светофильтров. Дистлер Г. И.,** Кристаллография, 1956, 1, № 2, 218—220

В качестве основы поляроидов были применены растянутые пленки поливинилового спирта, обладающие хорошей прозрачностью в области длин волн 240—400 *мμ*. Пленки поливинилового спирта приобретают поляризующие свойства в УФ-области спектра после окраски различными реагентами. Набор поляроидов позволяет поляризовать УФ-излучение, начиная от 240 *мμ* и видимый спектр — до 750 *мμ*. **В. Л.**

75427. **Стандартизация рентгеновской аппаратуры. Пуллин** (Standardisation of X-ray apparatus. Pullin V. E.), Engineer, 1954, **197**, № 5134, 903—904 (англ.)

75428. **Стандартизация рентгеновской аппаратуры. Ковол** (Standardisation of X-ray apparatus. Kowol E. W.), Engineer, 1954, **198**, № 5139, 129 (англ.)

75429. **Применение многоканальной регистрации в рентгеновском флуоресцентном анализе. Хаслер, Кемп** (Use of multichannel recording in X-ray fluorescent analysis. Hasler M. F., Kemp J. W.), ASTM Spec. Techn. Publ., 1954, № 157, 34—42 (англ.)

Применена многоканальная регистрация (МР) рентгеновских флуоресцентных спектров в дисперсионных и бездисперсионных приборах. Исследованы режимы работы Г.—М.-счетчиков для такого рода приборов. Подробно разобрана конструкция бездисперсионного прибора с МР, предназначенного для исследования флуоресцентных рентгеновских спектров элементов с атомным номером > 20 (Вакуумная аппаратура позволяет работать с элементами с атомным номером до 16—17). Для выделения того или иного участка спектра в каналах помещаются фильтры в виде тонких фольг или р-ров. Показано, что напряжение на рентгеновской трубке является важным параметром при анализе. Исследованы источники возможных ошибок при анализе. Приведены результаты анализа Al-сплава 75 S. Точность анализа составляет ∼ 1%. А. Б. З.

75430. **Рентгеновская трубка большой интенсивности для рентгеноструктурного анализа. Дапкевичюс** (Didelic intensyvumo rentgeno lempa struktūrinei analizei. Dapkevičius A.), Kauno politechnikos inst. Darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, **4**, 235—239 (лит.; рез. русс.)

Сконструирована разборная рентгеновская трубка с фокусным пятном 0,5 *мм* и постоянной интенсивностью по всему пространственному углу. Анод имеет конич. форму с углом при вершине конуса 36°; катод имеет соответствующую конич. выемку. Максим. анодный ток 6 *ма*. Трубка позволяет получить дебаеграмму от металлич. столбика за 5—10 мин. при напряжении на трубке 40 *кв* и токе 6 *ма*. А. Л.

75431. **Новый способ фотографирования кристалл-диффракционных максимумов. Яворский И. В.,** Сб. статей Ленингр. ин-та точной механ. и оптики, 1955, вып. 18, 71—81

Предложен способ фотографирования нулевых сечений обратной решетки, исключающий неэффективные области и дающий лучшую сравнимость интенсивностей различных порядков отражений. Снимаемый кристалл устанавливают в обычной гониометрич. головке так, чтобы ось зоны обратной решетки была перпендикулярна двум другим осям той же решетки. Это налагает ограничения при выборе оси зоны для различных сингоний. Гониометрич. головка с кристаллом укрепляется на кольце параллельно фотопленке под углом 45° к рентгеновскому лучу и вращается синхронно с фотопленкой. Необходимость синхронизации значительно усложняет конструкцию гониометра для фотографирования новым способом. А. Л.

75432. **Дифференциальные рентгеновские фильтры для экспериментов при малой интенсивности рассеяния. Соулс, Гордон, Шоу** (Design of differential X-ray filters for low-intensity scattering experiments. Soules Jack A., Gordon William L., Shaw C. H.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 1, 12—14 (англ.)

Детально разобраны условия, определяющие оптимальную толщину дифференциальных фильтров (Ross P. A., Phys Rev., 1926, **28**, 425). Для дифференциальных фильтров, используемых вместо монохроматора с целью выявления Cu-K_α-излучения, взята фольга из Ni или Co. Для Ni рассчитанная толщина 9,6 *мг/см*² для Co 10,3 *мг/см*². Так как невозможно подобрать в-ва и толщину их так, чтобы полностью уравновесить поглощение рентгеновских лучей в широком спектральном интервале, рекомендуется проводить измерения с помощью пропорционального счетчика с одноканальным амплитудным анализатором, который сам может работать как грубый монохроматор. Такая схема с использованием ксенонового пропорционального счетчика при регистрации 90% монохроматич. рентгеновского излучения с λ = 1,54 A понижает регистрацию фона с 30 счетов в мин. до четырех. Дифференциальные фильтры с пропорциональным счетчиком были применены для определения коэфф. поглощения в алюминии. Результаты сопоставлялись с измерениями, проведенными с помощью спектрометра Брэгга с кристаллом кальцита. Различие в определенных коэфф. ∼ 1%. М. У.

75433. **Электронная разборная рентгеновская трубка. Гогоберидзе, Д. Б., Левин Н. В., Остапченко Г. А.** Сб. статей Ленингр. ин-та точной механ. и оптики, 1955, вып. 18, 31—36

Сконструирована разборная рентгеновская трубка с охлаждаемым анодом и катодом. Для вакуумного уплотнения применены резиновые прокладки. Трубка работает с заземленным катодом, что позволяет избежать частых чисток внутренних поверхностей и деталей. Конструкция трубки позволяет изменять размер фокусного пятна с 6 × 12 до 2 × 12 *мм*. При максимально допустимой нагрузке 50 *ма* и 32 *кв* трубка работала 1,5 час. без разогрева деталей. Комплект трубки снабжен набором анодов с наконечниками, срезанными под углами 0°—19°. А. Л.

75434. **Рентгеновская камера для изучения расплавленных солей при высоких температурах. Зажицкий** (Chambre de diffraction de rayons X pour étude des sels fondus aux températures élevées. Zarzycki Jerzy), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, suppl., A 44—A 51 (франц.)

Анализируются условия, каким должна удовлетворять камера для исследования жидкостей при высоких т-рах. Указывается необходимость применения строго монохроматизированного излучения, регистрации достаточно широкого интервала величин sin ϑ/λ, учета поглощения в образце и рассеяния в воздухе. Описано устройство для исследования жидкостей при т-рах до 1600°, состоящее из изогнутого кварцевого кристаллмонохроматора, жестко скрепленного с рентгеновской трубкой, нагревателя-держателя образца, диффракционной камеры и Г.—М.-счетчика. Использована схема фокусировки Гинье: достаточно тонкий образец просвечивается монохроматич. рентгеновским пучком, сходящимся, как и отраженные пучки, на цилиндрич. фотопленке. Нагреватель-держатель образца представляет собой пластинку толщиной 0,2 *мм* из сплава Pt с 20% Rh, нагреваемую током от спец. трансформатора напряжением 0—2 *в*. Тонкая пленка расплава удерживается капиллярными силами на вырезе (1 × 4 *мм*) в нагревателе. Когда капиллярные силы малы, вырез закрывает-

ся платиновой сеткой, на которой держится расплав. Т-ра определяется с точностью ± 10°. Г.—М.-счетчик позволяет учесть интенсивность пучка и поглощение в образце. Для выявления деталей снимок фотометрируется. Для примера приведены фотометрич. картины для GeO_2, снятого на излучении Cu-K_α при 1150 и 20° и для натрий-кальциевого стекла (состав: 70% SiO_2, 20% Na_2O, 10% CaO, снятого на излучение Mo-K_α при 1400 и 20°.
М. У.

75435. Измерение повышения температуры объекта при интерференции электронов. Винкельман (Messung der Temperaturerhöhung der Objekte bei Elektroneninterferenzen. Winkelmann Albert), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 5, 218—221 (нем.)

Описан способ измерения повышения т-ры объекта при электронографич. исследованиях тонких металлич. пленок. Изучены пленки сплава Au-Cu (25/75%), имеющих т-ру превращения 388°. Достижение т-ры превращения сплава при облучении пленки электронами отмечается по исчезновению интерференционной картины, соответствующей упорядоченной кристаллич. структуре сплава Au-Cu. Расчет нагревания пленки при электронном облучении проведен без учета потери тепла за счет теплопроводности пленки. Рассчитанные и полученные экспериментально результаты повышения т-ры образца хорошо согласуются при условии, что средняя потеря энергии падающего электрона составляет 20 *в*. Найдено, что повышение т-ры пленки при обычно используемых плотностях тока $5 \cdot 10^{-6}$—$2,5 \cdot 10^{-4}$ *а/см*² меньше 18°.
В. Л.

75436. Простой одноступенчатый метод угольных реплик для изучения поверхности в электронном микроскопе. Брэдли (Ein einfaches einstufiges Kohleaufdampfverfahren für Oberflächenabbildung im Elektronenmikroskop. Bradley D. E.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 6, 126 (нем.)

Описан метод получения угольных реплик с поверхности металлов без разрушения структуры их поверхности. Поверхность полированных или травленых шлифов металла предварительно очищается путем двукратного нанесения и удаления лакового отпечатка и покрывается угольной пленкой толщиной 50—200 А. Полученная таким образом угольная пленка после легкого царапания с краев отделяется в воде, вылавливается на сеточку и исследуется в электронном микроскопе. В ряде случаев для облегчения отделения угольной реплики в воде она укрепляется слоем бедакрила или формвара. После вылавливания такой комбинированной реплики слой лака растворяется в соответствующем р-рителе и угольная реплика исследуется в электронном микроскопе. Трудности отделения угольной реплики с поверхности ряда металлов объясняются сильным сцеплением угольной пленки с шероховатой структурой поверхности металла. Описанный метод применялся к изучению поверхности Ge, Si, Ti, Al, U и латуни.
В. Л.

75437. Загрязнение объектов в электронном микроскопе. Мидзусима, Хирата, Ноаке (Specimen contamination in electron-microscope. Mizushima Y., Hirota S., Noake H.), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 463—464 (англ.)

Приведены результаты исследования загрязнений, наблюдаемых при электронномикроскопич. изучении золя Au, наносимого на подложки из кварца, коллодия и Ge. Исследование проведено в электронном микроскопе, эвакуируемом с помощью диффузионного насоса, содержащего силиконовое масло. Найдено, что загрязнения обнаруживаются только на поверхности, подвергавшейся электронной бомбардировке, и что степень загрязнения пропорциональна времени бомбардировки и не зависит от размера изучаемых частиц. Характер загрязнения не зависит от природы и проводимости подложки. Загрязнения наблюдаются даже в том случае, если бомбардировка происходит в вакуумной камере при низких напряжениях (1—5 *кв*) при давл. 10^{-6} *мм* рт. ст. Полученные результаты указывают, что электронный пучок реагирует с органич. молекулами только на поверхности частиц металла, что, вероятно, объясняется особой активностью поверхности металлич. частиц.
В. Л.

75438. О повышении температуры объекта в электронном луче. Ямагути (Über die Temperaturerhöhung der Objekte im Elektronenstrahl. Yamaguchi Shigeto), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 5, 221—222 (нем.)

Описан простой способ оценки т-ры объекта в электронном пучке микроскопа. Пары парафина, получаемые при нагревании парафина в тигле при 150°, осаждаются на предметные сеточки. С полученных таким образом кристаллов парафина в электронном микроскопе снимаются электронограммы. Наличие отдельных колец на электронограмме с такого образца указывает на кристаллич. состояние парафина и, следовательно, на т-ру образца, меньшую т-ры плавления кристаллов парафина (50°). Полученные результаты указывают, что при обычно используемых плотностях тока электронного луча т-ра непроводящих образцов < 50°, что совпадает с теоретич. рассчитанными величинами повышения т-ры непроводящего объекта.
В. Л.

75439. Обработка электронограмм, получаемых в электронном микроскопе. Коберштейн (Zur Auswertung von im Übermikroskop aufgenommenen Elektronenbeugungsdiagrammen. Koberstein E.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 2, 291—312 (нем.)

Обсуждаются возможные ошибки электронографич. анализа порошкообразных препаратов в электронном микроскопе. Отмечается, что применение способа совместной диффракции в-ва пробы и стандарта (РЖХим, 1956, 19666) позволяет определять постоянную кристаллич. решетки с точностью ± 1%. Установлено, что наименьшая ошибка в определении размера диаметра колец электронограммы вносится при применении фотометрич. метода измерения. Отмечается, что при исследовании порошкообразных проб интенсивность колец зависит от величины частиц препарата, их ограничения, положения на пленке объектодержателя, а также от глубины проникновения электронного луча и потому не может служить аналитич. признаком для анализа. Это обстоятельство ограничивает применение метода к анализу смешанных проб. Отмечается возможность улучшения резкости колец электронограммы при увеличении нагрузки электронного пучка на объект, что ведет в ряде случаев к дегидратации и рекристаллизации в-ва пробы. Другой способ повышения резкости электронограмм состоит в проведении микрохим. р-ций в капле пробы, наносимой на образец для получения мелкодиспергированного осадка. Подробно обсуждаются возможные ошибки электронографич. анализа в электронном микроскопе, вызываемые различного рода загрязнениями и разрушением препарата в процессе исследования.
В. Л.

75440. Разрешающая способность автоионного микроскопа (ионный проектор). Мюллер (Das Auflösungsvermögen des Feldionenmikroskopes. Müller Erwin W.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 1, 88—94 (нем.)

Рассматриваются механизмы эмиссии положительных ионов с поверхности металлов, обусловленной действием сильных электрич. полей, в частности механизм так называемой автодесорбции и механизм автоионной эмиссии. В результате рассмотрения получено выражение для разрешающей способности автоионного микроскопа, проверенное и подтвержденное экспериментально. Наиболее подходящим газом для заполнения внутреннего пространства автоионного микроскопа при исследовании поверхностей очень твердых металлов является He. Микроскоп охлаждают жидким азотом или водородом,

что увеличивает коэфф. аккомодации соответственно увеличению промежутка времени между моментами адсорбции и повторного испарения атома газа, которым заполнен микроскоп и повышает разрешающую способность прибора. Так напр. посредством охлаждаемого автоионного микроскопа удается отчетливо различать соседние атомы W-острия, находящиеся на расстоянии 2,74 А. Приводится схема прибора. А. Р.

75441. **Стеклянный интерференционный поляризатор с малыми потерями света. Маковский Ф. А.,** Ж. техн. физики, 1954, **24,** № 10, 1859—1863

Описан стеклянный интерференционный поляризатор (анализатор) с широким пучком поляризованного света (12 и 40 *см*²) с применением тонких пленок из TiO_2 и SiO_2. Степень поляризации прошедшего через стопу света — 99%, отраженного — 94%. Общие потери света не превышают 11%. В. Г.

75442. **Поляризационный микроскоп в лабораторных работах. Симкок** (The polarizing microscope in a works laboratory. Simcock J. H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55,** № 3, 204—224; Discuss. 224—226 (англ.)

Кратко описаны техника поляризационной микроскопии и возможности ее применения к исследованию минералогич. состава глинистых материалов, а также их физ. и хим. изменения при прокаливании. Эти изменения иллюстрируются на примере полевого шпата, корнваллийского камня, флинта и кварца. Изучены размеры частиц составных частей глинистых тел и показана разница в зернистости китайской глины и глин высокой пластичности. Изменения глинистых материалов в процессе прокаливания иллюстрируются рядом микрофотографий тонких срезов этих в-в. В. Л.

75443. **Компенсатор для измерения оптических разностей фаз при двойном лучепреломлении высокополимеров и кристаллов. Фойгт** (Über einen Kompensator zur Messung optischer Phasendifferenzen an Hochpolymeren und Kristallen. Voigt Wilfried), Z. angew. Phys., 1956, **8,** № 2, 75—81 (нем.)

Предлагаемый фотоэлектрич. метод позволяет непрерывно измерять с повышенной чувствительностью двойное лучепреломление малых образцов и мутных сред. Двойное лучепреломление образца сравнивается с преломлением калиброванной стеклянной пластинки, деформируемой посредством пневматич. устройства. Два когерентных, поляризованных пучка света падают соответственно на образец и на стеклянную пластинку и выходят с разностью фаз, обусловленной неравным двойным лучепреломлением. Затем эти пучки попадают на синхронно вращающиеся поляризаторы и дифференциально регистрируются двумя фотоумножителями, сигналы с которых поступают на нуль-гальванометр. Диаметр образцов 1,8 *мм*. Скорость вращения поляризатора ~ 2000 об/мин. Точность измерений $5 \cdot 10^{-6} 2\pi$. Установка применена для изучения структуры полиэтилена, а также свойств полиуретана, полиамида и терилена при механич. и термич. воздействии. И. Т.

75444. **Оптический компаратор, скомбинированный с двулучевым осциллографом. Стеррок** (A combined optical comparator and scanner with dual trace cathode ray display. Sturrock R. F.), Canad. Chem. Process., 1955, **39,** № 12, 98—100 (англ.)

В оптич. систему обычного двойного компаратора помещается вращающееся со скоростью 60 об/сек полупрозрачное зеркало, которое посылает два пучка света на фотоэлементы. Сигналы от этих пучков подаются на вход двулучевого осциллографа. На экране осциллографа появляется изображение кривых почернения, соответствующих изучаемому спектру и спектру сравнения. Большое увеличение, особенно вдоль спектров, облегчает идентификацию линий. Возможны колич. измерения. А. Ш.

75445. **Быстрый метод создания столбов жидкости с линейным градиентом плотности. Милс** (A rapid method of constructing linear density gradient columns. Mills J. M.), J. Polymer Sci., 1956, **19,** № 93, 585—587 (англ.)

Описано устройство, позволяющее получить столбики жидкости с линейным градиентом плотности, применяющиеся для определения плотности очень малых образцов и для точного определения очень малых различий в плотности. Прибор снабжен электрич. мотором и редуктором, вращающими с постоянной скоростью шкив, через который перекинут ремень с подвешенными к двум его концам сосудами, наполненными жидкостями разной плотности. Сосуды с помощью гибких полиэтиленовых трубок соединены с иглами (для подкожного впрыскивания), предназначенными для замедления течения жидкости до величины, обеспечивающей отсутствие турбулентности. Смешение жидкостей осуществляется в снабженном подогревателем шприце, из которого смесь стекает в стеклянную трубку, помещенную в термостат. Путем одновременного поднятия сосуда, содержащего более легкую жидкость, и опускания сосуда, содержащего более тяжелую, удается получить столбики с линейным градиентом плотности за сравнительно короткое время. Приведена схема, поясняющая устройство прибора. Л. А.

75446. **Циркуляционная система с постоянной скоростью течения. Шапиро, Ландесман** (Constant flow-rate circulating system. Shapiro I., Landesman H.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26,** № 7, 652—654 (англ.)

Сконструировано приспособление для получения газовых потоков с постоянной скоростью течения 0,2—1,0 *л/мин* при давл. 200—800 *мм* рт. ст. Скорость течения газа регулируется поршнем двойного действия, который приводится в возвратно-поступательное движение кулачковым механизмом. Поршень движется в цилиндрич. сосуде, наполненном ртутью и сообщающимся с двумя резервуарами. Понижение уровня ртути в одном из резервуаров, вызываемое движением поршня, приводит к засасыванию газа в него. При движении поршня в обратном направлении газ из этого резервуара выталкивается через систему клапанов, а в другой резервуар газ засасывается. Клапаны (стекло с металлич. сердцевиной), регулирующие вытекание и засасывание газа, помещаются внутри соленоидов, питание на которые подается в требуемый момент при помощи реле. Работа реле синхронизирована с движением кулачкового механизма. А. Б.-З.

75447. **Новые счетчики. Керран** (The new counters. Curran S. C.), Sci. Progr., 1954, **42,** № 165, 32—45 (англ.)

Обзор. Библ. 47 назв. А. Б.-З.

75448. **Приготовление тонких светонепроницаемых окошек для сцинтилляционных счетчиков. Францен, Шелленберг** (Preparation of thin light — tight windows for scintillation counters. Franzen W., Schellenberg L.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27,** № 3, 171 (англ.)

Описан способ приготовления тонких светонепроницаемых окошек из Al для сцинтилляционных счетчиков, предназначенных для изучения частиц малой энергии. Окошки получают конденсированием Al в вакууме на стеклянную подложку, покрытую слоем сахара. Слой сахара получают при погружении стеклянной пластинки в р-р сахара (10 *г* сахара в 600 *мл* воды при 50°) и последующей просушки в печи при 70°. Толщина слоя Al контролируется путем взвешивания подложки до и после напыления. Отделение Al пленки происходит при растворении сахара в горячей воде. Авторам удалось, таким образом, получать окошки площадью 5×5 *см*² с толщиной слоя 50 *μ г/см*². В. Л.

75449. Механические руки, чувствующие усилие, для проведения опытов с радиоактивными материалами. Барнет Дж. Р., Герц Р. К., Томпсон В. М. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 586—601

Описаны манипуляторы с 7 степенями свободы, разработанные Аргонской национальной лабораторией. Рассмотрены два копирующих манипулятора с механич. связями (тросы из нержавеющей стали или ленты из спец. сплава; развиваемое усилие в любом направлении 1,5 *кг*) и один копирующий манипулятор с электрич. связью, которая осуществляется сервосистемой, состоящей из 2-фазных сервомоторов, соединенных с тахометрич. генераторами. Дан анализ 2-сторонней сервосистемы на основании теории 4-полюсников. А. Л.

75450. Атомно-энергетическая радиохимическая лаборатория — устройство и опыт работы. Спенс Р. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 489—501

Опыт эксплуатации радиохим. лаборатории в Харуэлле. А. Л.

75451. Оборудование горячих лабораторий для радиохимических исследований. Филдс П. Р., Янгквист К. Х. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 475—488

Описано оборудование Аргонской национальной лаборатории. А. Л.

75452. Свойства электростатических осадителей для измерения радиоактивных аэрозолей. Бергстедт А. В сб.: Дозиметрия ионизирующих излучений. М., Гостехтеоретиздат, 1956, 279—286

Описана конструкция электростатич. осадителя (ЭО) с эффективной скоростью осаждаемых частиц v, в 10 раз большей, чем в ЭО системы Коттрелла. Максим. скорость осаждения для данной поверхности коллектора, не зависящая от величины воздушного потока q, и равномерное распределение пыли по поверхности коллектора получены при режиме работы ЭО, близком к насыщению. ЭО состоит из кругового электрода с разрядными остриями (РО), смонтированного на трубчатом изоляторе, и из непрерывно движущейся Al-ленты-коллектора. Вычислена эффективность ЭО как функция q при коронирующем токе 1,5 *ма* и расстоянии РО — коллектор 5,6 *мм*. Эксперим. данные согласуются в пределах 1,5% с теоретическими при $q > 0{,}3$ *м³/мин*; $q < 0{,}3$ *м³/мин* наблюдается значительное расхождение. Измерена v как функция разрядного тока для трех разрядных промежутков. Найдено, что большая v для данной мощности получается при разрядных промежутках > 5 *мм*. А. Л.

75453. Измерение радиоактивных аэрозолей. Бергстедт (Messung von radioaktiven Aerosolen. Bergstedt B. A.), Schwebstofftechn. Arbeitstag., 1955, Mainz, 1955, 36—45 (нем.)

Описан переносный пылеосадитель с кольцевой собирающей поверхностью диам. 4,5 *см*, смонтированный на комнатном пылесосе. К. п. д. пылеосадителя 10—20% при воздушном потоке 0,6 *м³/мин*. Высоковольтная аппаратура для создания коронирующего разряда смонтирована на месте пылесобирающего мешка пылесоса. Приведены некоторые данные о работе Hasencleverá по применению термопреципитатора для радиоактивных пылей. См. также пред. реферат. А. Л.

75454. Комбинированный ионнорезонансный масс-спектрометр. Робинсон (Compound ion-resonance mass spectrometer. Robinson Charles F.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 2, 88—89 (англ.)

Предлагается новый масс-спектрометр, являющийся комбинацией обычного 180-градусного прибора с «карманным» циклотроном. Выйдя из источника в центре камеры, расположенной в магнитном поле, ионы проходят 180-градусный анализатор и далее движутся по окружностям возрастающего радиуса, имеющим общую точку касания у выходной щели анализатора; здесь ионы ускоряются пульсирующим напряжением при каждом прохождении зазора между дуантами и после ряда оборотов попадают на коллектор, находящийся в противоположном конце зазора. Ионы, изменившие свою энергию при обратном прохождении зазора, отсеиваются. Разрешающая сила прибора растет с уменьшением скважности импульсов напряжения и может достичь нескольких сот при магнитном поле диам. 4 *см*. Преимущества данного прибора перед омегатроном (Hipple и др., Rhys. Rev., 1949, **76**, 1877) — отсутствие помех от пространственного заряда и дискриминационных эффектов, меньший диапазон изменения частоты ускоряющего поля, большая интенсивность пучка — должны сказываться, главным образом, при работе с большими массами или ионными токами. Как и в омегатроне, фокусировка ионов не зависит от их энергии. В. О.

75455. Новый калориметр бунзеновского типа. Джессуп (A new Bunsen-type calorimeter. Jessup Ralph S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 6, 317—322 (англ.)

Описан калориметр для измерения малых кол-в тепла. Вместо воды в качестве калориметрич. в-ва употребляется дифениловый эфир. Это в-во имеет ряд преимуществ перед другими органич. смесями, так как оно устойчиво, легко может быть приготовлено с высокой степенью чистоты (99,9926 мол.%), имеет т. пл. 26,87°, что соответствует легко поддерживаемой т-ре. Приведен схематич. разрез калориметра, описан способ введения дифенилового эфира и ртути в калориметр, методика калибровки калориметра и работы с ним. Испытания калориметра показали, что с его помощью может быть измерено кол-во тепла в 38 *кал* с точностью 0,05%. Л. В.

75456. Новый метод проточной калориметрии. Хокстон, Уэйсс (New method of flow calorimetry. Hoxton L. G., Weiss R. A.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 11, 1058—1060 (англ.)

Метод служит для определения отношения C_p жидкости или газа в одном состоянии к C_p в другом состоянии. Поток проходит последовательно через 2 калориметра, в каждом из которых находится нагревающее сопротивление (НС). Т-ра в каждом калориметре измеряется Pt-термометрами сопротивления. НС включены в схему моста Уитстона. Приведена ф-ла для вычисления отношения $(C_p)_B : (C_p)_A$ из разности т-р до и после каждого НС и отношения сопротивлений плеч моста Уитстона при нулевом токе. Учитываются ошибки, вносимые сопротивлением подводящих проводов и утечками в каждом калориметре. Л. В.

75457. Измерение действительной удельной теплоемкости тел. Лейденфрост (Messung der wahren spezifischen Wärme fester Körper. Leidenfrost W.), Arch. techn. Messen, 1956, № 243, 93—94 (нем.)

Обзор. Библ. 29 назв. А. Л.

75458. Описание тонометрического прибора. Мунд, Хёйскенс, Пире (Description d'un appareil tonométrique. Mund W., Huyskens P., Piret P.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1956, **42**, № 1, 13—18 (франц.)

Описан прибор, позволяющий измерять с точностью до 1% разность ΔP давлений паров р-рителя и р-ра при $\Delta P \geqslant 1$ *мм* рт. ст. Метод основан на измерении (при помощи микробюретки) кол-ва Hg, требующегося для поднятия до определенного уровня отсчета Hg в одном из колен дифференциального манометра.

Резюме авторов.

75459. О высокочувствительном манометре Пирани с термистором. Али Али Арафа, Фатхи Султан Ахмед Султан, Ибрагим Саед Шафи (On a thermistor-Pirani gauge of high sensitivity. Ali Ali

Arafa, Fathi Sultan Ahmed Sultan, Ibrahim Sayed Shafie), Z. angew. Math. und Phys., 1956, **7**, № 1, 75—80 (англ.; рез. нем.)

Предлагается электрич. схема манометра Пирани, в которой два плеча представляют собой активные сопротивления (1000 и 250 *ом*), одно — термистор типа D 163 903 (V-519) и одно — лампу (110 *в*, 25 *вт*), присоединенную к вакуумной системе. Так как термистор имеет падающую вольтамперную характеристику, происходящее при изменении давления перераспределение токов в мостовой схеме оказывает на сопротивление термистора действие, вызывающее еще большее увеличение разбаланса моста. Благодаря этому чувствительность манометра постоянна в широком диапазоне и имеет величину $170 \cdot 10^3$ *μа* на 1 *мм* рт. ст. Приведена электрич. схема манометра и кривые, характеризующие ее работу. Л. А.

75460. Новый прибор для измерения влажности. Гегауф (Ein neues Feuchtigkeitsmeßgerät. Gaegauf H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. and Techn., 1956, **22**, № 4, 129—135 (нем.; рез. англ.)

Прибор измеряет влажность материалов с волокнистой структурой. Измеряемый объект проходит по поверхности массивной металлич. плиты под измерительной головкой, открытой со стороны объекта. Равновесная влажность, имеющаяся над объектом, измеряется с помощью тонкого слоя р-ра гигроскопич. соли. Изменение электрич. сопротивления этого слоя измеряется мостовой схемой с электронной схемой в качестве нуль-прибора. Температурная компенсация осуществляется при помощи второго аналогичного гигроэлемента, помещенного в атмосферу с постоянной влажностью и включенного в другое плечо моста. Применение массивной металлич. плиты обеспечивает быстрое выравнивание т-р измеряемого объекта и измерительного пространства. Прибор измеряет относительную влажность в интервале 10—90% с чувствительностью 0,2% относительной влажности и максим. отклонением показаний за неделю непрерывной работы $\pm 2\%$ относительной влажности. А. Л.

75461. Емкостно-омический гигрометр. Каттинг, Джейсон, Вуд (A capacitance-resistance hygrometer. Cutting C. L., Jason A. C., Wood J. L.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 1, 36 (англ.)

Указано, что в одноименной статье авторов (РЖХим, 1956, 47482) опущена ссылка на работу Ансбахера (Ansbacher F. Ph. D. Thesis, Univ. London, 1949), впервые предложившего такой метод измерения влажности. В. Д.-К.

75462. Измерение электропроводности концентрированных растворов электролитов с помощью трансформаторного моста. Калверт, Корнелиус, Гриффитс, Сток (Measurement of the conductivity of concentrated electrolyte solutions using a transformer bridge. Calvert R., Cornelius J. A., Griffiths V. S., Stock D. I.), Research, 1956, **9**, № 4, S16—S17 (англ.)

Описано применение трансформаторного моста (Robinson R. A., Stokes R. H., Electrolyte Solutions. Chapter 7. (London) Butterworths Scientific Publ. 1955) вместо обычного моста Уитстона для измерения электропроводности конц. р-ров электролитов. Точность измерения (до 0,05%) проверена на водн. р-рах NaBr, NH_4Cl и $Ca_2[Fe(CN)_6]$. В. М.

75463. Новый тип полярографического микрососуда. Еншовский (Nový typ polarografické mikronádobky. Jenšovský L.), Chem. listy, 1956, **50**, № 3, 398—399 (чеш.)

Прибор состоит из грушевидного резервуара, в который погружен изогнутый электрод Смолера (ЭС) (РЖХим, 1954, 46177), обмотанный проволочным электродом сравнения (Schwarz K., Z. anal. Chem., 1939, **115**, 161; РЖХим, 1955, 36981, 51592). Резервуар через капилляр соединен с цилиндрич. сосудом (ЦС), снабженным кранами для выпускания анализируемого р-ра и для введения инертного газа. Ртуть из ЭС падает мелкими каплями и проходит через капилляр в ЦС. При этом анализируемый р-р удерживается в верхнем сосуде благодаря давлению газа. Унос анализируемого р-ра в ЦС незначителен. Описанный прибор позволяет выполнять анализ с объемом $\geqslant 0,1$ *мл* и имеет стабильный потенциал электрода сравнения. Недостатком прибора является то, что при пробулькивании пузырька газа из ЦС в анализируемый р-р возникает помеха на полярографич. кривой. Однако это не мешает проведению анализа. Luboš Matoušek

75464. Полярографический сосуд для непрерывного анализа газов. Недорост (Polarografická nádobka pro kontinuální analysu plynů. Nedorost M.), Chem. listy, 1956, **50**, № 2, 317—318 (чеш.)

Описан полярографич. сосуд для непрерывного анализа газов (напр., галогенидов, сероводорода и т. п.). Газ впускается в сосуд небольшими пузырьками и проходит около стеклянной спирали. При этом происходит перемешивание р-ра, которое не оказывает влияния на равномерное отпадание капель ртутного электрода. Petr Zuman

75465. Определение pH с помощью стеклянного электрода. Требге (Die pH-Messung mit der Glaselektrode. Trebge E.), Wiss. und Fortschr., 1956, № 5, 138—139 (нем.)

Популярная статья. В. Л.

75466. Хроматография на бумаге с высокочастотной регистрацией. Эме (Registrierende Hochfrequenzpapierchromatographie. Oehme F.), Z. analyt. Chem., 1956, **150**, № 2, 93—99 (нем.)

Метод анализа бумажных хроматограмм по изменению сеточного тока в колебательном контуре генератора, стабилизированного кварцем (РЖХим, 1955, 9634), усовершенствован путем улучшения конструкции измерительного конденсатора, между обкладками которого протягивается бумажная хроматограмма, и устройства автоматич. записи кривой с помощью шлейфового осциллографа или регистрирующего приспособления полярографа Гейровского. Метод характеризуется как полуколич., основанный на измерении емкости конденсатора, когда между его обкладками помещается бумажная прокладка, пропитанная р-ром электролита; поэтому существенное значение имеет поддержание постоянной влажности хроматограммы, что достигается пропиткой ее метанол-глицериновой смесью с последующим испарением метанола. Метод пригоден только для анализа сильных электролитов. В. А.

75467. Анализ бумажных хроматограмм прямым полярографическим способом. Лангер (Evaluation of paper chromatograms by direct polarographic scanning. Langer Alois), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 3, 426—427 (англ.)

Описано приспособление, с помощью которого бумажная хроматограмма медленно протягивается между роликом, с Au-амальгамированной проволокой на его окружности, и пористым цилиндром, омываемым снизу насыщ. р-ром KCl каломельного электрода. Таким путем задается постоянное значение поляризующего напряжения *E* и с помощью полярографа регистрируются изменения тока при контакте Au-электрода с участками бумаги, содержащими хроматографич. зоны восстанавливающихся в-в. Наиболее выгодное значение *E* подбирается по полярографич. кривым чистых компонентов анализируемой смеси, снятых с тем же Au-амальгамным микроэлектродом. Способ иллюстрирован примером разделения смеси Co^{2+}, Cd^{2+}, Tl^{+} и Pb^{2+}. В. А.

75468. Кювета для нисходящей хроматографии на бумаге. Томпсон, Марион (Trough for use in descending paper chromatography. Thompson John F.,

Marion Maurice V.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 288 (англ.)

В качестве питающей кюветы рекомендуется применять трубки из боросиликатного стекла с толщиной стенок 4 *мм*, внешним диам. 42 *мм* и длиной 650 *мм*. В. А.

75469. Устройство прибора для микроэлектрофореза на горизонтальной полоске бумаги. Моргантини (Costruzione di un apparecchio per la microelettroforesi su striscia di carta orizzontale. Morgantini Marcello), Chimica, 1956, **32**, № 2, 55—56 (итал.)

Прибор состоит из обычного выпрямителя переменного тока с фильтром и делителем напряжения, сосуда из пластмассы для электрофореза, содержащего две ванночки с буферным р-ром, в которых укреплены токоподводящие держатели для бумаги и электроды, соединенные с источником тока, и фотоколориметра, регистрирующего результаты электрофореза. Для придания прозрачности бумагу перед фотометрированием обрабатывают смесью 3 ч. парафинового масла и 1 ч. бромнафталина. В. Щ.

75470. Противоточный электрофорез на бумаге. II. Прибор. Грубнер, Дворжак, Немец (Protiproudová elektroforesa na papíře. II. Aparatura. Grubner O., Dvořák J., Němec L.), Chem. listy, 1956, **50**, № 1, 148—151 (чеш.)

Приведена принципиальная схема универсального прибора, для препаративного разделения смесей в-в. Прибор состоит из источника стабилизированного постоянного напряжения (максим. 50 *ма* при 100—1000 *в*) и электронной схемы для поддержания постоянного уровня электролита в обеих кюветах. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 64634. Jiří Vaněček

75471. О приготовлении суспензий для ультрамикроскопа с помощью ультразвука. Келер, Кох, Тессер (Über die Präparation von Suspensionen für das Übermikroskop im Ultraschallnebel. Kehler H., Koch A., Tesser K.), Z. wiss. Mikrosk., 1956, **62**, № 8, 521—524 (нем.)

Описана аппаратура и методика приготовления суспензий в-в, не образующих суспензий обычными методами. Аппаратура состоит из двух ультразвуковых генераторов с кварцем (1 и 3 *Мгц*) и позволяет получать суспензии с частицами $\sim 1\mu$, более гомогенные, чем при приготовлении другими методами. А. Л.

75472. Современное состояние технологии и физики аэрозолей и тенденции к дальнейшему развитию. Клумб (Stand und Entwicklungstendenzen der modernen Schwebstofftechnik und Schwebstoffphysik. Klumb H.), Schwebstofftechn. Arbeitstag., 1955, Mainz., 1955, 2—4 (нем.)

Кратко изложены результаты выполненных в лаборатории автора за последний год работ — конструирование и усовершенствование ряда приборов для изучения аэрозолей (А): распылителя для получения высокодисперсных однородных А, прибора для отбора проб А и осаждения их на предметных стеклах под действием центробежной силы с пространственным разделением частиц по величине (аэрозольный спектрограф), кюветки для ультрамикроскопич. исследования электрич. свойств А, диффузионной камеры Вильсона для изучения радиоактивных А, аппарата для непрерывного автоматич. осаждения А на движущуюся ленту и чрезвычайно интенсивного источника света для изучения высокодисперсных А. Н. Ф.

75473. Упрощенный аппарат для определения размера частиц суспензии. Суй Чжэнь-энь （一個測定懸浮體粒子大小的簡單儀器. 隋振恩）， 化學世界， Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 254—255, 256 (кит.)

75474. Основные проблемы, связанные с измерением размеров частиц. Огава, Окубо, Окуда （粒度測定上の問題點について. 小川和彥，大久保大藏，奥田欽之助）， 工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 3, 297—303 (япон.)

75475. Компактный осмометр. Янко (A compact osmometer. Yanko John A.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 93, 437—444 (англ.; рез. нем., франц.)

Корпус осмометра с конич. камерой емк. 2 *мл* изготовлен из нержавеющей стали. К нижней части корпуса крепится полупроницаемая мембрана толщиной 0,05—0,08 *мм* при помощи перфорированного латунного держателя и фланца с центральным отверстием. В верхнюю часть корпуса ввертывается латунная муфта со стеклянным капилляром с отверстием диам. 1 *мм*. Уплотнение муфты с корпусом и каппилляра с муфтой достигалось с помощью припоя 1/1 Pb/Sn. Собранный осмометр, наполненный р-ром, помещали в 500-*мл* цилиндр, который служил второй камерой, и наполнялся р-рителем, рядом с первым закреплялся второй капилляр, открытый с обоих концов. Разность уровней в капиллярах отсчитывалась с помощью катетометра. Описана методика приготовления полупроницаемых мембран. В качестве примера приведены результаты измерений мол. веса сополимера винилиденцианида винилацетата в р-ре диметилформамида, равного 134 000, и константы $\mu_1 = 0{,}35$ при т-ре $25{,}00 \pm 0{,}01°$. А. Л.

75476. Прибор для исследования термомеханических характеристик полимеров. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 3, 352—355

Описан прибор для снятия термомеханич. кривых в условиях непрерывного действия на образец нагрузки сжатия или растяжения в течение всего времени нагревания. Приведены схемы механич. устройств для исследования термомеханич. кривых одноосного сжатия с диапазоном сжимающих нагрузок от 20 *г* до 10 *кг* и кривых растяжения с диапазоном растягивающих нагрузок 2—200 *г*. Чувствительность измерения деформаций сжатия 0,005 *мм*, деформаций растяжения 0,05 *мм*. Конструкция прибора позволяет автоматически компенсировать термич. расширения механич. частей и обеспечивает постоянную скорость нагревания, причем продолжительность нагревания пропорциональна повышению т-ры. Регулирование т-ры производится путем наложения на регулирующую термопару компенсирующей э. д. с., соответствующей необходимой т-ре. Приведена термомеханич. кривая сжатия винипласта, снятая при нагрузке 4 *кг/см*^{2} и скорости нагревания 50 град/час. И. Л.

75477. Аппаратура. Мюллер (Instrumentation. Müller Ralph H.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 4, Part 2, 649—660 (англ.)

Обзор современной аппаратуры, применяемой в аналитич. химии. Библ. 115 назв. А. С.

75478. Гамма-абсорбциометрия: новый инструмент для аналитической химии. Лебёф, Миллер, Коннали (Gamma absorptiometry. A new tool for analytical chemistry. Leboeuf M. B., Miller D. G., Connaly R. E.), Nucleonics, 1954, **12**, № 8, 18—21 (англ.)

Получены абсорбционные кривые (АК) γ-излучения для Cu при помощи сцинтилляционных кристаллов различной толщины. Показано, что для получения более отрицательного начального наклона АК необходимо работать с очень тонкими кристаллами NaJ(Tl). Исследована абсорбция энергии γ-лучей от смеси Am^{241} и Pu^{239} (10 : 500 *мг*) как функция массы атома абсорбента. Возможность применения γ-абсорбциометрии для оценки кол-в присутствующих элементов показана на примере Al/Pb. При использовании источника Se^{75} и 2-*мм* кристалла NaJ(Tl) установлено увеличение тока в фотоумножителе при внесении тонкого абсорбера между источником и детектором. Авторы считают, что это связано с возбуждением рентгеновских лучей в абсорбере.

Исследована зависимость величины наклона АК для различных детекторов, а также зависимость величины тока детектора от напряжения. Установлено, что точность измерения тока детектора (2-*мм* кристалл NaJ(Tl)) для Cu-абсорбера с плотностью 708 *мг/см*^{2} составляет ± 0,4%. Подобная флюктуация тока при определении плотности соответствует точности ± 0,3%. Отмечено, что при использовании абсорбциометрич. метода для анализа р-ров результаты анализа тем точнее, чем выше поверхностная плотность и менее точен при изменении конц-ий. А. Б.-З.

75479. Простой дистилляционный аппарат Кьельдаля. Скидмор (A simple Kjeldahl distillation apparatus. Skidmore D. W.), Industr. Chemist, 1954, **30**, № 355, 386 (англ.)

Описан улучшенный аппарат Кьельдаля для определения азота. Стеклянный прибор состоит из водяного парогенератора емк. 1,5 *л*, снабженного электрич. нагревателем, который присоединяется к дистилляционной камере с помощью шлифа. Добавление воды в генератор осуществляется через боковую горловину. Дистилляционная камера состоит из резервуара, окруженного паровой рубашкой. Заполнение резервуара дистиллируемой жидкостью осуществляется через нижний отвод, который одновременно сообщается с паровой рубашкой, обеспечивая, таким образом, перегонку с паром. Пары исследуемой жидкости и воды из резервуара поступают в водяной холодильник. Сконденсировавшаяся жидкость, проходя через адсорбент, помещенный в нижней части отводной трубки холодильника, собирается в приемнике, присоединенном на шлифе к отводной трубке. Н. М.

75480. Новый прибор для полумикро- и микроопределения активного водорода в органических веществах. Соучек (Nová aparatura pro semimikro- a mikrostanovení aktivního vodíku v organických látkách. Souček M.), Chem listy, 1956, **50**, № 2, 323—325 (чеш.)

Описан новый тип прибора для полумикро- и микроопределения активного H в органич. в-вах по Церевитинову (Cerevitinov T., Ber., 1907, **40**, 2023). Прибор стеклянный и состоит из плоскодонного реакционного сосуда (PC) емк. 12 *мл*, манометра и бюретки емк. 10 *мл*. Все детали прибора соединены капиллярными трубками. Манометр и бюретку наполняют дибутиловым эфиром (I) или диамиловым эфиром (II). Анализируемое в-во помещают в стеклянную корзиночку с впаянным кусочком железа и подвешивают в верхней части PC. В PC помещают 0,5—1,5 *мл* р-ра CH_3MgJ в **II** или $LiAlH_4$ в **I** и 2 *мл* подходящего р-рителя. После заполнения прибора азотом и выравнивания т-р корзиночку сбрасывают с подвески при помощи магнита и содержимое PC интенсивно перемешивают магнитной мешалкой. Для измерения кол-ва газа, выделившегося в приборе в результате р-ции, из бюретки, а, следовательно, и из прибора выпускают жидкость до получения начального давления. Кол-во жидкости равно объему выделившегося газа. Karel Kámen

75481. Стол для визуального титрования. Остроушко Ю. И., Логвиненко И. А., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 612

Стол сварен из углового железа, обшит листовым венилпластом и его рабочая часть покрыта органич. стеклом молочного цвета. В спец. держателях укрепляют 1 автоматич. бюретку и 3 микробюретки. Титрование производят на фоне органич. стекла при освещении равномерным комбинированным светом. Дополнительная лампа дневного света облегчает наблюдение положения менисков. Д. К.

75482. Недорогой прибор для микротитрования. Аллен (Inexpensive microtitrator. Allen Kenneth A.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 2, 277 (англ.)

Прибор состоит из микробюретки, в которой движется поршень (аналогично шприцу), ход которого измеряется микрометром. В случае надобности бюретку можно снабдить водяной рубашкой. В. М.

75483. Автоматический отбор проб с фильтрацией. Ермилов П. И., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 5, 611—612

Предложен прибор для контроля непрерывно протекающих производственных процессов и для лабораторных исследований кинетики гетерог. р-ций. Пористый фильтр (типа Шотта), помещенный в реакционную среду, герметично соединен с приемником отфильтрованной пробы, который в свою очередь может быть соединен последовательно через ловушку и буферную емкость или с вакуум-насосом, или с источником сжатого воздуха посредством трехходового крана (ТХК). Переключение ТХК позволяет отбирать пробу, выливать ее из приемника и промывать фильтр остатком р-ра. В производственных условиях используют 2 буферные емкости. Взятая в этих условиях проба может быть подвергнута в самом сосуде анализу колориметрич., потенциометрич., кондуктометрич. и другими методами. Д. К.

75484. Улучшение аппарата DAB-6 для определения точек плавления. Рихтер (Eine Verbesserung des Schmelzpunktapparates DAB 6. Richter Joachim), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, **96**, № 16, 351 (нем.)

Предложено закреплять капилляры с исследуемыми в-вами около термометра при помощи стеклянного стержня, укрепленного в пробке аппарата. Устройство позволяет быстро извлекать сразу несколько капилляров с исследуемыми в-вами. А. Л.

75485. Лабораторный парообразователь. Фошблад (A steam generator for laboratory use. Forsblad Ingemar), Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, № 3, 129—130 (англ.)

Парообразователь состоит из трехгорлой колбы емк. 3 *л*, в которой дистилл. или деионизированная вода нагревается, соприкасаясь непосредственно со спиралью из кантала В диам. 0,4 *мм* и сопротивлением 40 *ом*, намотанной на сердечник из огнеупора. Среднее горлышко закрыто пробкой, через которую проходят пароотводная трубка и трубка для добавления воды, служащая одновременно регулятором давления и указателем уровня воды в колбе. В боковых горлышках помещаются пробки с зажимами для электрич. проводов. В. М.

75486. Простая защита диффузионных насосов и холодильников при авариях в системе водоснабжения. Хоутон (A simple water failure guard for diffusion pumps and condensers. Houghton G.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 5, 199 (англ.)

Прибор представляет собой U-образный стеклянный сосуд, в который залита ртуть. Охлаждающая вода создает над ртутью одного из колен сосуда водяной столбик, высота которого прямо пропорциональна скорости протекания воды. Благодаря этому уровень ртути в другом колене повышается и замыкаются контакты, которые подают питание на реле, включающее подогреватель. В случае прекращения подачи воды или при падении ее напора ниже допустимой величины, ртуть размыкает контакты, что влечет за собой обесточивание подогревателя. Л. А.

75487. Некоторые проблемы, связанные с измерением трения при помощи маятникового прибора. Нагаи, Тамаи (振子による摩擦測定の諸問題. 永井雄三郎, 玉井康勝), **工業化學雜誌**, Kōgyō kagaku dzassi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 3, 368—371 (япон.)

75488. Микрообработка с помощью виртуального электрода. Улер (Micromachining with virtual electrodes Uhlir A., Jr). Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 10, 965—968 (англ.)

Описан способ микрообработки металлов (Ge, Mo, Fe,

Cu, Au) и карбида вольфрама с помощью электролитич. зонда, оттянутого на конце в тонкий капилляр (К) с внутренним диам. ~1 μ. Прибор состоит из двух сосудов (*А* и *Б*) с р-ром электролита. В сосуд *А* помещают горизонтально пластинку металла, подлежащую обработке (анод), и подводят к ее поверхности заполненный электролитом К, соединенный через гибкий шланг с сосудом *Б*, в котором находится катод. С помощью К, пропуская ток и постепенно углубляя К «просверливают» в аноде отверстия диам. 20 μ и глубиной 1 *мм*, делают пазы шириной 2 μ и т. п. Приведены составы электролитов для обработки Ge, Mo и WC, а также расчеты скорости сверления. На этом же приборе можно делать «точечные» и «линейные» покрытия на поверхностях, а также гальванич. образование тонких соединительных проводников между малыми объектами с электронной проводимостью (напр. в цианистом электролите для золочения был сделан золотой «мостик» длиной 1 и диам. 0,1 *мм*). Рекомендуется поддерживать медленный поток электролита через капилляр. И. З.

75489. **Лучевой зонд — новый прибор для определения запаса воды в снежных покровах. Фишмейстер** (Die Strahlensonde, ein neues Gerät zur Bestimmung des Wasservorrates einer Schneedecke. Fischmeister Viktor), Atompraxis, 1956, **2**, № 4, 113—115 (нем.)

Источник радиоактивного излучения Co^{60} (40 *мкюри*) подвешивался на Г-образной штанге над снежным покровом. Радиоактивное излучение, прошедшее снежный слой, регистрировалось Г.—М.-счетчиком, связанным с коротковолновым передатчиком, передававшим автоматически каждые 10 мин. показания счетчика. Интенсивность *I*, зарегистрированная счетчиком, пересчитывалась на водн. показатель *h* (*см*) по ф-лам: $I = I_0 e^{-kg}$. $h = g/\gamma$, где *k* — константа, не зависящая от т-ры и агрегатного состояния молекул воды, *g* — снеговая нагрузка (*г/см²*), γ — уд. вес воды (*г/см³*). Показания лучевого зонда сравнивались с результатами отбора снеговых кернов. Максим. расхождение результатов 15%. А. Л.

75490 Д. **Молекулярный генератор. Басов Н. Г.** Автореф. дисс. докт. физ.-матем. н., Физ. ин-т АН СССР, М., 1956

75491 П. **Складная мешалка для лабораторных сосудов с узкими горлышками. Брюкнер** (Zusammenklappbarer Rührer für enghalsige Laboratoriumsgefäße. Brückner Joachim). Пат. ГДР 9488, 2.04.55

Даны чертеж и описание мешалки из коррозионностойкого материала, вводимой в сосуд в сложенном виде и расправляемой внутри его с помощью распорок. В. М.

См. также: Масс-спектрометр 75247. Прибор для измерения диэлектрич. проницаемости 74301. Калориметр 74365. Равновесия 74349. Изотенископ 74351. Дилатометр 74382. Прибор для измерения упругости пара 74490. Милликулометр 75234. Полярограф. 75236. Анализ неорганич. 75313, 75354. Анализ органич. 75369, 75380. Др. вопр. 74423, 74554, 74563, 75639—75641; 21705Бх, 21776Бх, 21779Бх. Мостик для кондуктометрии 74048. Ионитная очистка воды 74050

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

75492. **Развитие химической промышленности в Китайской Народной Республике. Хальпап** (Entwicklung der chemischen Industrie der Volksrepublik China. Halpap Paul), Chem. Technik, 1956, **8**, № 4, 232—234 (нем.)

Приведен обзор развития хим. пром-сти в Китае, восстановления и строительства новых з-дов в 1-м пятилетии (1953—1957 гг.) по произ-ву удобрений, пестицидов, H_2SO_4, соды, красителей и других хим. продуктов, а также резиновой и фармацевтич. пром-сти. Г. Р.

75493. **Развитие химической промышленности Румынии. Сьон** (Développement de l'industrie chimique en Roumanie. Sion Robert), Mécanic, 1956, № 4 (франц.)

Обзор развития хим., нефтеперерабатывающей, фармацевтич., целлюлозной пром-сти и производства искусств. волокна во 2-м пятилетии (1956—1960 гг.). Г. Р.

75494. **Нью-Орлеан — главный химический центр. Хоган, Поминский, О'Коннелл** (New Orleans — major chemical center. Hogan J. T., Pominski J., O'Connell H. E.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 3, 51—52, 58 (англ.)

Обзор хим. з-дов штата Луизиана (США). Г. Р.

75495. **Общегосударственная конференция работников химической промышленности** (Celostátní konference pracovníků v chemickém průmyslu. **Bš.**) Chem. průmysl, 1955, **5**, № 11, 484—486 (чеш.)

Конференция, созванная министром хим. пром-сти 17—19 октября 1955 г. в Праге, обсуждала: текущие задачи развития и использования техники для выполнения государственного плана, научно-исследовательские работы, проблему кадров. И. Л

75496. **Научно-исследовательские работы в Р. R. L. Ледингем** (Research at P. R. L. Ledingham G. A.), Chemistry in Canada, 1955, **7**, № 11, 38—44 (англ.)

Обзор н.-и. работ в Prairie Regional Laboratory в Саскатуне (Саскачеван, Канада) по химической технологии и химии растительных продуктов, микробиологии и химии брожения. Г. Р.

75497. **Применение радиоактивных изотопов в промышленности. Нейман М. Б.** (Radioaktiv izotópok alkalmazása az iparban. Nejman M. B.), Müszaki élet, 1955, **10**, № 10, 2—5 (венг.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 47493.

75498. **Флотация неметаллов. Том, Гислер** (Flotation of non-metallics. Thom Clarence, Gisler H. J.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1954, **47**, № 504, 240—250 (англ.)

Обзор промышленного применения флотационного метода для обогащения 15 полезных ископаемых: элементарной S, пиролюзита, графита, угля, талька, фосфоритов, калийных руд, барита, шеелита, плавикового шпата и др. Для каждого из них приведена технологич. схема флотации и указана наиболее эффективная комбинация флотореагентов. М. Л.

75499. **Значение графических и статистических методов исследования в химической технологии. Ватерман** (De betekenis van grafisch-statistisch onderzoek in de chemische industrie. Waterman H. I.), Ingenieur (Utrecht), 1954, **63**, № 13, 23—31 (голл.)

Обзор. Начало см. РЖХим, 1956, 47494. Библ. 33 назв. К. Г

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

75500. **Пуск нового завода «Акрагаз» компании Монтекатини в Сицилии.**— (L'entrata in funzione del nuovo stabilimento «AKRAGAS» del Gruppo Montecatini in Sicilia.—), Rassegna chim., 1955, **7**, № 6, 25—27 (итал.)

З-д будет производить контактную H_2SO_4, H_3PO_4, простой и двойной суперфосфат, конц. и гранулированные N-P-удобрения. Г. Р.

75501. **Получение серы из газов при помощи растворов тиоарсенатов. Хельм, Брихта** (Die Gewinnung von Schwefel aus Gasen mittels Thioarsenatlösung. Helm J., Brychta M.), Energietechnik, 1954, **4**, № 8, 357—360 (нем.)

Приведены результаты исследования аммиачно-мышьякового способа очистки газа от S на опытной установке в Кладно (Чехословакия), очищающей в час 880 *м*³ коксового газа, содержащего H_2S 5 *г/нм*³, HCN 0,5 *г/нм*³ и CO_2 3,2%. Скруббер высотой 21 *м* и диам. 806 *мм*, и регенератор (Р) высотой 37 *м* и диаметром 558 *мм* термоизолированы по всей высоте. Рабочий р-р готовился растворением водн. пасты As в избытке 5% NH_4OH. Регенерация р-ра осуществлялась продувкой через р-р воздуха (расход его до 1 *нм*³ на 1 *кг* полученной S). Часть р-ра (10—25%) циркулирует помимо Р; в случае необходимости в него добавляют NH_3. Оптимальные условия: отношение As_2O_3 (в р-ре) к H_2S (в газе) $\leqslant 10$, pH 7,2, при этом коэфф. абсорбции равен 6,5—8,0, что значительно выше, чем в случае содового варианта (2,5—3,5). Из Р небольшая часть р-ра с суспензией S (5—10% S) пропускается через фильтр, остаток промывается 1% NH_4OH при 50°. Получают пасту с 50% S, особенно пригодную для приготовления средства для защиты растений. Переплавкой пасты можно уменьшить содержание As в S до 0,02%. На 1 *т* полученной S расходуется 150 *кг* NH_3. За 9 месяцев работы не замечено значительной коррозии железной аппаратуры. Я. З.

75502. **Окончание пускового периода на новом сернокислотном и цементном заводе в Уайтхевне (Камберленд, Англия).**— (The end of the beginning at Whitehaven. Opening of a new sulphuric acid and cement plant.—), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 1, 5—7; Times Rev. Ind., 1955, **9**, № 107, 13, 15 (англ.) См. также РЖХим, 1956, 40083. Г. Р.

75503. **Ухудшение активности ванадиевого катализатора, применявшегося для получения контактной серной кислоты. II. Термические свойства изношенного катализатора. Кубо, Танигути** (接觸硫酸用劣化バナジウム觸媒の研究. 第 2 報. 劣化觸媒の熱的性質. 久保輝一郎, 谷口雅男.), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 8, 571—573 (япон.)

Методами термогравитометрии и дифференциального термич. анализа исследованы изменения свойств V-катализатора. У изношенного V-катализатора при нагревании установлена большая потеря в весе (по сравнению со свежим) за счет разложения и дегидратации сульфатов. Найдена большая разница в характере кривых теплостойкости нового и изношенного V-катализатора. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 36386. В. Ш.

75504. **Взаимодействие сернистого ангидрида с моноэтаноламином. Тезиков А.**, Холодильн. техника, 1956, № 1, 67

Обсуждаются причины физ. и хим. потерь моноэтаноламина (МЭА) при применении его р-ра для поглощения CO_2 из дымовых газов при произ-ве жидкой CO_2 и сухого льда и мероприятия для устранения этих потерь. Хим. потери вызываются: 1) наличием в дымовых газах SO_2 (при недостаточной промывке их водой и р-ром соды), образующего тиосульфат, не разлагающийся при регенерации; 2) окислением и полимеризацией МЭА кислородом. Установлено, что МЭА и продукты его окисления в присутствии даже небольших кол-в SO_2 дымят и образуют туман. Г. Р.

75505. **Очистка газов от органической серы пероксидной рудой. Чагунава В. Т.**, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5 (40), 86—97 (рез. груз.)

Проведены опыты по очистке азото-водородной смеси и CO_2 от CS_2 и опыты по очистке промышленных водяного и полуводяного газов, содержащих 5,52—7,42 *г/м*³ H_2S и 0,4—0,8 *г/м*³ органич. S, с помощью пероксидной измельченной до 2—4 *мм* Mn-руды (Чиатуры), содержащей $>$ 90% MnO_2 (главным образом в виде пиролюзита). Лучшие результаты получены с мягкой рудой. Для очистки от органич. S необходима восстановительная атмосфера, без которой степень очистки газа и срок службы массы незначительны. Водяной и полуводяной газы полностью очищаются от H_2S и органич. S при 300—400° и объемной скорости 1000, причем емкость массы достигает 20% S или 400—420 *г* S на 1 *л* массы. При очистке газа происходит восстановление MnO_2 в MnO, сопровождающееся заметным увеличением объема, и конверсия органич. S в H_2S; последний связывается MnO с образованием MnS. Для регенерации отработанную массу продувают паро-воздушной смесью при 700°. Г. Р.

75506 П. **Извлечение элементарной серы из сульфидов железа** (Extraction of elemental sulphur from sulphides of iron) [Minister of Mines and Technical Surveys of Canada). Англ. пат. 722143, 19.01.55

В суспензию тонкоизмельченного FeS или пирротина в воде, находящуюся в автоклаве (напр., качающемся) и подогретую до $\geqslant 110°$, пропускают при перемешивании воздух или O_2 под давлением, причем выделяется S. Т-ру поддерживают $\leqslant 140°$ для предотвращения окисления S. Затем S отделяют от суспензии образовавшейся Fe_2O_3, напр. пропусканием через сито. O_2 подают под давл. 7—21 *ати*. S следует отделять в течение 2 час. FeS получают нагреванием пиритов. Г. Р.

75507 П. **Способ извлечения элементарной серы из газов. Батлер, Дью, Зинк** (Method for recovering elemental sulfur from gases. Butler John R., Dew Jess E., Zink Donald G.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2724641, 22.11.55

H_2S, содержащийся в большом кол-ве в углеводородных газах или полученный при очистке этих газов, сжигают с газом, содержащим O_2 (мол. соотношение $H_2S : O_2 = 2 : 1$), в горелке (в которой находится катализатор, напр. боксит), погруженной в жидкость — расплавленную S или воду, т-ру которой поддерживают в пределах 110—160°. Продукты сгорания приходят в непосредственное соприкосновение с жидкостью, ввиду чего в зоне р-ции устанавливается т-ра 200—540°, при которой другие газы (напр. CH_4) не сгорают; при применении воды в зоне р-ции поддерживают давл. 1—10 *ата*. Образующаяся при р-ции S конденсируется в расплавленной S или в воде. Можно также работать при т-ре водяной ванны $\sim 93°$ и атмосферном давлении; при этом S получается в колл. виде. Если газы, выходящие из I реактора, содержат H_2S и SO_2, то к ним добавляют один из этих газов до соотношения $H_2S : SO_2 = 2 : 1$ и направляют через подогреватель (425—540°) во II реактор, где находится слой (неподвижный или псевдоожиженный) катализатора, напр. боксита или SiO_2, активированного Al_2O_3, B_2O_3 и Na_2O или K_2O. Р-ция H_2S и SO_2 с образованием S происходит при $\sim 232°$; т-ра регулируется циркуляцией дифенила или другого теплоносителя через рубашку II реактора. Выходящие из него газы проходят последовательно 2 конденсатора: в 1-м конденсируются пары S, во 2-м — пары воды. Часть газов после 1-го конденсатора можно рециркулировать во II реактор. Г. Р.

75508 П. Способ получения элементарной серы из газов, содержащих сероводород. Карль (Verfahren zur Gewinnung von elementarem Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen. Karl Alfred) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940113, 8.03.56

Газы (светильный газ), содержащие H_2S, промывают щел., в частности аммиачным, р-ром органич. переносчика O_2, а затем поглощенный р-ром H_2S окисляют O_2 (воздухом) в элементарную S; при этом р-р регенерируется. Для большего превращения H_2S в S целесообразно применять в качестве переносчика O_2 хлорированные (с 2 и более атомами Cl) ароматич. окси- и полиоксисоединения, напр. 2,5-дихлор- и 2, 3, 5-трихлоргидрохинон. Г. Р.

75509 П. Способ очистки горючих газов от соединений серы. Херберт, Рюпинг, Хубман, Данулат (Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus brennbaren Gasen. Herbert Wilhelm, Rüping Helmut, Hubmann Otto, Danulat Friedrich) [Metall. Ges. A.-G.]. Пат. ФРГ 919734, 2.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7121 (нем.)]

Горючие газы, напр. газы для синтеза бензина, очищают от соединений S (особенно органич.) с помощью массы для тонкой очистки под давлением. Процесс проводят под давл. 2—50 *ат* при 150—300° (190—250°), пропуская через 1 $м^3$ реакционного пространства газ в кол-ве > 800 (800—2500) $нм^3/час$. Г. Р.

75510 П. Способ получения газов, содержащих двуокись серы. Йохансен, Данц, Пфанмюллер, Вольф (Verfahren zur Herstellung schwefeldioxydhaltiger Gase. Johannsen Adolf, Danz Willi, Pfannmüller Wilhelm, Wolf Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 934473, 27.10.55

При обжиге серного колчедана размером 0,1—10 *мм* в псевдоожиженном слое огарка, для устранения неполадок, вызываемых накапливанием крупных частиц внизу слоя, отводят основное кол-во огарка из верхней части слоя и некоторое кол-во огарка из средней или нижней части слоя, которое возвращают в слой для вторичного обжига. Г. Р.

75511 П. Способ переработки отработанной кислоты после нитрования. Бенен, Барцен (Verfahren zur Aufarbeitung von Nitrierabfallsäure. Behnen Georg, Barzen Matthias) [Chemische Werke Rombach G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 890941, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5624 (нем.)]

Через отработанную к-ту с примесями органич. в-в пропускают горячие газы, содержащие SO_2, при такой т-ре, чтобы выходящая к-та (при достаточном содержании SO_2) имела конц-ию $H_2SO_4 \geqslant 76\%$. Процесс проводят в интенсивных газосмесителях или в реакционных башнях, напр. в башнях Гловера произ-ва H_2SO_4 нитрозным способом. При применении обжиговых газов их необходимо предварительно подогреть. Г. Р.

75512 П. Способ переработки промывной кислоты — отхода производства контактной серной кислоты из колчеданов, содержащих мышьяк. Вегенер (Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Verarbeitung von arsenhaltigen Kiesen auf Kontaktschwefelsäure anfallenden Waschsäure. Wegener Ernst) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 929605, 30.06.55

Промывную к-ту (напр. содержащую 62% H_2SO_4 и ~25 *г/л* As_2O_3) смешивают с колчеданным огарком в соотношении 0,7 : 1, причем образуется сульфат Fe, и большая часть As связывается с Fe. Смесь добавляют к колчедану, при обжиге которого As остается в огарке и не переходит в обжиговый газ. Для осуществления процесса достаточно производить циркуляцию 10% огарка. Г. Р.

См. также: 77025, 77113

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

75513. Газ для синтеза аммиака. Мейленд, Камли, Рейнолдс (Ammonia synthesis gas. Mayland B. J., Comley E. A., Reynolds C.), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 9, 22, 24, 28—29 (англ.) См. РЖХим, 1956, 47514.

75514. Синтетический аммиак.— (Synthetic ammonia.—), Chem. Engng, 1954, **61**, № 5, 332—335 (англ.)

Приведена принципиальная схема синтеза аммиака на недавно пущенном в США з-де (см РЖХим, 1954, 24054, 1956, 62069), на котором получение смеси ($N_2 + H_2$) осуществляется на основе неполного окисления углеводородов природного газа. А. И.

75515. Каталитическое окисление NO. Бокховен, Эвитеринг (De katalytische oxydatie van NO. Bokhoven C., Zwietering P.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 5, 83—87 (голл.; рез. англ.)

Исследован катализируемый силикагелем (С) процесс окисления NO. Фактор ускорения р-ции $NO \to NO_2$ (отношение времени контактирования над С к времени гомог. газовой р-ции при одинаковом проценте превращения) составил при 20° ~ 39—85, при 60° ~ 13—14. Изотермы адсорбции NO и O_2 на С выражаются прямыми; теплота адсорбции NO на С составляет 3370 *кал/моль*. Механизм гетерог. р-ции рассматривается как столкновения адсорбированных молекул NO и O_2. Ускорение р-ции объяснено концентрированием реагирующих компонентов на поверхности С. Фактор ускорения возрастает от 2,6 до 21,6 при увеличении поверхности С от 228 до 1007 $м^2/г$. К. Г.

75516. Гидразин. Производство, свойства и применение. Бедюно (Hydrazine. Préparation, propriétés et emplois. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1201, 178—182 (франц.)

Описаны области применения гидразина, его солей, органич. производных и смесей с другими в-вами: в качестве топлива (для реактивных двигателей и двигателей внутреннего сгорания), для удаления O_2 из воды, для питания котлов, в качестве флюса при сварке, для фотографии, в произ-ве фармацевтических продуктов, инсектицидов, стимуляторов роста, резины, пластмасс, искусств. волокна, смол, в текстильной и красильной пром-сти, в аналитич. химии. Отмечены мероприятия по технике безопасности при работе с гидразином. Библ. 23 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 16561. Г. Р.

75517. Краткий обзор химии гидразина. Шифер (Kurzer Überblick über die Chemie des Hydrazins. Schiefer Erich), Lab.-Praxis, 1956, **8**, № 4, 38—41 (нем.)

Приведены хим. р-ции и методы получения и применения органич. производных гидразина для произ-ва искусств. волокна, красителей, фармацевтич. продуктов, резины, вспомогательных материалов для текстильной пром-сти, фотоматериалов, гербицидов и других хим. продуктов. Приведены также сведения по технике безопасности. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 58623. Г. Р.

75518 П. Способ непрерывного получения азотной кислоты реакцией серной кислоты с селитрой. Паулинг (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Salpetersäure durch Umsetzung von Schwefelsäure mit Salpeter. Pauling Harry). Пат. ФРГ 931588, 11.08.55

Р-цию H_2SO_4 с $NaNO_3$ проводят в насадочной или тарельчатой колонне, состоящей из нескольких частей и обогреваемой подаваемым снизу водяным паром. В нижнюю часть колонны подают кипящий насыщ. р-р $NaNO_3$, в верхнюю — соответствующее кол-во подогретой H_2SO_4, которая служит также для концентрирования поднимающихся паров HNO_3. Водяной пар может быть полу-

чен при выпаривании выходящего снизу колонны р-ра $NaHSO_4$. В середину колонны можно подавать часть $NaNO_3$ в кристаллич. виде. Г. Р.

75519 П. **Способ приготовления и отбеливания высококонцентрированной азотной кислоты. Катала** (Verfahren zur Herstellung und Bleichung hochkonzentrierter Salpetersäure. Cathala Marie Edouard Joseph). Пат. ФРГ, 890040, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5624 (нем.)]

$HNO_3 \leqslant 80\%$ конц-ии подвергается двойной ректификации с полным отделением паров NO_2. В верхней части 1-й колонны получают чистую HNO_3, содержащую NO_2, а разб. HNO_3 вытекает снизу. Конц. HNO_3 освобождается от NO_2 во 2-й колонне. Исходную к-ту можно освобождать от бо́льшей части NO_2 в колонне предварительного подогрева к-ты. В. Ш.

75520 П. **Гидразин. Арнолд, Джеймисон** (Hydrazine. Arnold Orlan M., Jamison Robert M.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2715564, 16.08.55

Для предотвращения растворения Cu в гидразине в последнем растворяют тетраметилтиураммоно-(или ди)-сульфид, 2,2-дибензотиазилсульфид или смесь этих в-в. Г. Р.

См. также: 75555

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

75521. **Хайрпурская трона и ее использование. Муштак, Сиддики, Бухари** (Khairpur Khar and its utilization. Mushtag, Siddigi A., Bukhari M. S.), Pakistan J. Sci., 1956, 8, № 1, 35—37 (англ.)

Обсуждаются возможности расширения произ-ва NaOH методом каустификации за счет увеличения добычи троны из многочисленных озер княжества Хайрпур и провинции Синд (западный Пакистан). Г. Р.

75522 П. **Способ рационального использования отходящих газов при кальцинировании бикарбонатов, в частности бикарбоната натрия. Бауман** (Verfahren zur wirtschaftlichen Ausnutzung der Abgase der Kalzinierung von Bicarbonaten, insbesondere Natrium-Bicarbonat. Baumann Friedrich). Пат. ГДР 10683, 20.10.55

Процесс кальцинирования ускоряют предварительным подогреванием пропускаемых над $NaHCO_3$ газов (O_2, воздух, N_2, CO_2 и др.). Кол-во и состав последних выбирают так, чтобы смесь их с газами, образующимися при кальцинировании, могла быть использована для получения синтетич. газа в генераторах или в процессах расщепления без затраты дополнительной энергии и (или) сырья. Способ особенно выгоден в сочетании с установкой для выделения CO_2 из синтез-газа и для получения обогащенного CO водяного газа. М. А.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

75523. **Синтез сульфамата аммония. Ито** (スルフアミン酸アンモニウムの加壓合成・伊藤幸夫). 工業化學雜誌 Kōgē kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 797—800 (япон.)

$(NH_4SO_3)_2NH$, полученный р-цией избытка NH_3 с SO_3 (см. РЖХим, 1956, 50509), нагревали в запаянном стеклянном сосуде или в автоклаве при 220—250° с NH_3 под давл. 10—38 *ат*; полученный $NH_4SO_3NH_2$ был выделен растворением в C_2H_5OH и рекристаллизован. При высоком давлении NH_3 $(NH_4SO_3)_2NNH_4$ диссоциирует на 2 моля $NH_4SO_3NH_2$; при низком давлении $(NH_4SO_3)_2NH$ при р-ции с NH_3 образует $NH_4SO_3NH_2$. Предполагается наличие нового продукта присоединения — $(NH_4SO_3)_2NNH_4 \cdot NH_3$. Лучший выход $NH_4SO_3NH_2$ (80—90%) получен в автоклаве при давл. NH_3 20—50 *ат* и 220—250° при продолжительности р-ции 30—40 мин. Г. Р.

75524. **Давление паров и скрытая теплота возгонки солей аммония. Лафт** (Sublimation pressures and latent heats of ammonium salts. Luft N. W.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 369, 502—504 (англ.)

Приведены скрытая теплота возгонки и номограмма для определения давления паров (при различных т-рах) 18 солей NH_4. Г. Р.

75525. **Возможность получения магния из оливина путем хлорирования. Бенгтсон** (Magnesium from olivine via chlorination: a possibility. Bengtson Kermit B.), Trend Engng Univ. Wash., 1956, 8, № 1, 21—26, 35—36 (англ.)

В лабор. условиях исследован процесс хлорирования оливина эквимолярной смесью CO и Cl_2. Основная р-ция протекает (согласно ур-нию $Mg_2SiO_4 + 2CO + 2Cl_2 = 2MgCl_2$ (газ) $+ SiO_2 + 2CO_2$) почти до конца при размере частиц до 48 меш и при т-рах, достаточных для испарения образующегося $MgCl_2$. Установлено, что хлористые соединения Si из зоны р-ции практически не выделяются. Подробно изучены факторы, определяющие скорость хлорирования оливина, которая очень высока и превосходит скорость хлорирования чистой MgO. Этот способ получения безводн. $MgCl_2$ для электролиза очень рентабелен и дешев. Л. Х.

75526. **Исследование процесса получения сухого льда и обжига известняка в электрических печах. Аояма** (A study of the calcination of lime stone by electric heating and the production of dry-ice. Aoyama Shin-ichi), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1953, **29**, № 5-6, 433—435 (англ.)

Сконструирована цилиндрич. печь диам. 2 *м*, высотой 6 *м*, емк. 19 $м^3$ для обжига известняка электронагревом с применением полупроводниковых нагревателей (силиконит). Печь выложена огнеупором, имеет теплоизоляцию и оборудована для длительного поддержания в ней вакуума ~ 5 *мм* рт. ст. Обжиг продолжается ~ 12 час., причем получается 624 *кг* чистой (без запаха) CO_2 и 800 *кг* чистой обожженной 99%-ной извести.

Abstrs kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1953, 23, № 1, 34—35. S. A.

75527. **Производство четыреххлористого титана с применением окиси углерода. Такимото, Хаттори** (一酸化炭素を還元劑とする四鹽化チタンの製造につい 瀧本羊三, 服部弘), 工業化學雜誌, Kōgē kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 253—255 (япон.)

Титановый пигмент (I) (TiO_2 97,62%), восстановленную TiO_2 (II) (Ti : O = 1 : 1,88) и ильменитовый шлак (III), полученный из малайского ильменита (TiO_2 49,8% и FeO 40,9%), брикетировали с магнезией (MgO 65,4%) и антрацитом, а затем подвергали действию Cl_2 (250 *мл/мин*) и CO (100 *мл/мин*) в смеси или попеременно в электрич. печи при 1000° в течение различных периодов времени (вплоть до 5 час.). $TiCl_4$ был получен с выходом ~ 70% из I пропусканием попеременно хлора и смеси CO с хлором. Для р-ции с II и III лучше применять только смесь $CO + Cl_2$, но кол-во Cl_2, потребное для такого же выхода $TiCl_4$, на 30% выше, чем по методу, описанному в предыдущей работе (см. РЖХим, 1956, 40110). Библ. 8 назв. Г. Р.

75528. **Элементарный фосфор. Производство в электрических печах. Бикслер, Уорк, Латтиг** (Elemental phosphorus electric furnace production. Bixler Gordon H., Work Josiah, Lattig R. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 2—15 (англ.)

Приведены данные о развитии произ-ва P в США,

характеристика 27 работающих электрич. печей, принципы проектирования печей, а также подробное описание добычи и подготовки сырья, процесса, контроля и автоматизации произ-ва P, оборудования и его ремонта на з-де Westvaco Mineral Products Division в Покателло (Айдахо), на котором работают 3 печи типа TVA № 6, удлиненные с закругленными концами и расположением 3 графитовых электродов в ряд, мощностью 18, 20 и 25 тыс. *ква*, и 1 круглая с треугольным расположением электродов, мощностью 36 000 *ква*. Сырьем служат низкосортные фосфориты Айдахо, содержащие 24% P_2O_5; мелочь предварительно гранулируется. Выходящий из печи газ проходит последовательно 2 электрофильтра для очистки от пыли, а затем конденсатор, в котором распыляется вода, причем газ охлаждается до 55—60°; жидкий P поступает в подземные сборники. Г. Р.

75529. Восстановление окислов вольфрама водородом. Хауген, Ривс, Маннелла (Reduction of tungsten oxides with hydrogen. Hougen Joel O., Reeves Robert R., Mannella Gene G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 318—320 (англ.)

Изучалась кинетика восстановления водородом таблеток WO_3 и WO_2. Установлено, что процесс идет ступенчато. Вначале равномерно по всей массе таблетки образуется W_4O_{11}, а затем на поверхности появляется оболочка WO_2, которая постепенно распространяется внутрь образца. Затем на поверхности образуется металлич. W, слой которого так же растет внутрь таблетки, но с несколько меньшей скоростью. Скорость восстановления замедляется после определенного начального периода, что объясняется лимитирующим влиянием диффузионных процессов. Процесс может быть выражен р-циями: $4WO_3 + H_2 \rightarrow W_4O_{11} + H_2O$; $W_4O_{11} + 3H_2 \rightarrow 4WO_2 + 3H_2O$; $WO_2 + 2H_2 \rightarrow W + 2H_2O$; $W_4O_{11} + 11H_2 \rightarrow 4W + 11H_2O$. При высоких т-рах доминируют первые три р-ции; при низких (520°) — 1-я и 4-я. Общая продолжительность восстановления зависит от величины таблетки и растет с увеличением ее размеров. Присутствие паров H_2O ($\sim$7%) в восстановителе снижает скорость восстановления, прекращая его на стадии образования WO_2. Изменение скорости газа в некоторых пределах не влияет на скорость восстановления. При т-ре < 542° образуется β-фазный W, а при более высоких т-рах — α-фазный. Л. Х.

75530. Извлечение железного купороса из травильных растворов. Шефтель Н. И., Сталь, 1954, № 7, 655—657

Приведены: данные о составе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (**I**), получаемого из травильных р-ров на различных з-дах; проект стандарта на **I**, получаемый в вакуум-кристаллизаторах, и на **I**, получаемый в ваннах-кристаллизаторах с естественным охлаждением; данные о растворимости **I** в зависимости от т-ры и конц-ии H_2SO_4. Указаны мероприятия: улучшение качества **I**; повышение производительности ванн-кристаллизаторов, в которых степень извлечения **I** достигла 48,6%; экономия H_2SO_4 при травлении стали и использовании травильных р-ров. Показан наиболее экономичный способ извлечения **I** из травильных р-ров в вакуум-кристаллизаторах. См. также РЖХим, 1956, 58647. Г. Р.

75531. Улучшение способа фильтрации суспензии гидрата закиси никеля. Лемке П. П., Сб. рац. предложений. М-во электротехн. пром-сти СССР, 1955, вып. 55, 19—20

Описан процесс фильтрации горячей (60—70°) суспензии $Ni(OH)_2$ на фильтрпрессах под давл. 9,5—10,5 *ат*. На каждую раму навешивают по 2 салфетки из бельтинга, которые служат 50—55 циклов, после чего заменяются наполовину новой тканью и наполовину стираной. Средняя влажность отпрессованного $Ni(OH)_2$ составляет 55—57%. Г. Р

75532. Аргон. Слёйс (Argon. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1956, 55, № 1773, 260—263 (голл.)

Излагаются история и современные способы получения Ar из воздуха и его применение в пром-сти. К. Г.

75533 П. Очистка перекиси водорода. Данлоп, Дуслин, Пьеротти (Purification of hydrogen peroxide. Dunlop Arthur K., Douslin Donald R., Pierotti Cino J.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2695217, 23.11.54

При непрерывном процессе очистки H_2O_2 к 0,5—25%-ному (по весу) исходному р-ру H_2O_2 прибавляют р-р, содержащий PO_4^{3-} (кол-во PO_4^{3-} 0,05—10% от веса H_2O_2). Р-р подается в первую реакционную зону, где он смешивается с водн. суспензией $Ca(OH)_2$. Образующийся твердый $CaO_2 \cdot 8H_2O$ отфильтровывается, промывается и суспендируется в H_2O. Суспензия поступает во вторую реакционную зону, где поддерживается постоянная т-ра (в интервале $\sim$30°÷80°) и давление CO_2 (7 *кг/см²*). Выходящая из второй зоны смесь $CaCO_3$ и водн. H_2O_2 фильтруется, причем $CaCO_3$ возвращается в цикл. Р-р H_2O_2 может дополнительно пропускаться через ионообменную смолу. Л. Х.

75534 П. Способ получения алюмогидрида лития. Виберг, Шмидт (Verfahren zur Herstellung von Lithiumaluminiumhydrid. Wiberg Egon, Schmidt Max) [Hans-Heinrich-Hütte G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931527, 11.08.55

Согласно прежних патентов (см. РЖХим, 1955, 46389; 1956, 36411) р-р алюмогидрида лития (**I**) в эфире или тетрагидрофуране получают обработкой р-ра $AlBr_3$ в соответствующем р-рителе суспензией LiH. Предлагается примесь LiBr, содержащуюся в р-ре **I**, отделять, напр., с помощью высаливания. После удаления растворенного LiBr и упаривания р-рителя из полученных р-ров получают **I** в твердом состоянии. Л. Х.

75535 П. Получение пербората натрия с низким насыпным весом. Гилберт (Verfahren zur Herstellung von Natriumperborat mit niedrigem Schüttgewicht. Gilbert Harvey N.), [E. I. du Pont de Nemours and. Co.]. Пат. ФРГ, 941370, 12.04.56

Кристаллический $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ (**I**) насыпают тонким слоем на алюминиевый противень и нагревают постепенно, начиная с 40° (начало дегидратации). При 64° **I** начинает плавиться и переходит в прозрачную вязкую массу. При дальнейшем нагревании расплавленная масса вспучивается и мутнеет. Получается пористый $NaBO_3 \cdot H_2O$ (**II**) с размером частиц 10—20 меш. **II** не пылит и не крошится, содержит до 15,05 вес. % кислорода. Растворимость его в воде значительно выше растворимости **I**. Насыпной вес в 6 раз ниже насыпного веса **I**. Повышать т-ру выше 170° не следует, так как **I** начнет плавиться. Т. С.

75536 П. Приготовление рассола хлористого натрия. Хантер, Блу, Нейперт (Preparing sodium chloride brine. Hunter Ralph M., Blue Robert D., Neipert Marshall P.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 511795, 12.04.55

Крепкий рассол NaCl (приготовленный из NaCl, содержащего примесь гипса) очищают снижением растворимости $CaSO_4$: 1) выдерживают р-р NaCl над твердой NaCl при т-ре, которая выше переходной точки $CaSO_4 \cdot H_2O$ к безводн. гипсу; 2) получают при 30° насыщ. р-р NaCl и выдерживает 60 дней над твердым NaCl, а затем отделяют; 3) вводят Na_2SO_4 (2—6 *г/л*) для уменьшения растворимости $CaSO_4$. И. З.

75537 П. Метод и оборудование для получения солей из рассолов. Лоц (Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Salzen aus Sole. Lotz Erwin) [Vereinigte Badische Staats-Salinen Dürrheim-Rappenau A.-G.]. Пат. ФРГ 937286, 5.01.56

Соли (NaCl, $NaClO_4$, Na_2CO_3 и др.) из насыщ. р-ров

выпаривают и кристаллизуют в естественных условиях путем разбрызгивания их по обширной горизонтальной поверхности. Возможны следующие варианты взаимного расположения поверхности для кристаллизации и разбрызгивающего устройства. 1. Подвижная форсунка разбрызгивателя располагается в одном конце движущейся с постоянной скоростью конвейерной ленты, служащей поверхностью кристаллизации,— кристаллы непрерывно удаляются в противоположном от разбрызгивателя конце ленты. 2. Ряд разбрызгивающих форсунок передвигается относительно неподвижного стола либо наоборот — движется стол. Устройство для удаления кристаллов соответственно выполняется подвижным или неподвижным. Ленту и покрытие стола рекомендуется изготавливать из материалов на основе поливинилхлорида, окрашенных в темный или черный цвет. Л. Х.

75538 П. Способ уменьшения самовоспламеняемости фосфидов щелочных, щелочно-земельных или земельных металлов и выделяющегося из них фосфористого водорода. Хютер (Verfahren zur Unterdrückung der Selbstentzündlichkeit von Phosphiden der Alkalien, Erdalkalien oder Erdmetalle und von aus diesen entwickeltem Phosphorwasserstoff. Hüter Ludwig) [Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 923006, 31.01.55

Для уменьшения самовоспламеняемости фосфидов и получающегося из них PH_3 (в частности при гидролизе во влажном воздухе) фосфиды смешивают с в-вами, легко разлагающимися при нагревании, желательно при т-ре $\leqslant$ 60° с выделением CO_2, напр. с $NaHCO_3$, карбаматом NH_4, NH_4HCO_3, мочевиной или ее производными; эти в-ва берут в кол-ве 10—65% (33—55%) от всей смеси. Лучше всего смешивать тонкоизмельченные компоненты и брикетировать их в таблетки. Указаны области возможного применения смесей фосфидов. Е. Б.

75539 П. Способ получения твердого, устойчивого кислого ацетата натрия. Линднер (Verfahren zur Herstellung von festem, haltbarem, saurem Natriumacetat. Lindner Alois Franz) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932607, 5.09.55

Твердый, устойчивый кислый CH_3COONa (заменитель CH_3COOH) получают обработкой лед. CH_3COOH, стехиометрич. кол-вом безводн. NaOH или безводн. Na_2CO_3 при 100—120°. Полученный расплав состава $\sim CH_3COONa + 2CH_3COOH$ (прозрачная жидкость при 80°) затвердевает в формах. Измельченный продукт устойчив при хранении и транспортируется в бумажной таре. М. А.

75540 П. Извлечение цезия (Recovery of caesium) [United Kingdom Atomic Energy Authority). Англ. пат. 736429, 7.09.55

К р-ру продуктов ядерного деления в водн. HNO_3 добавляют фосфорновольфрамовую к-ту, причем осаждается Cs-соль фосфорновольфрамовой к-ты. Осадок можно растворить в щелочи и осадить снова с помощью HNO_3. К исходному р-ру можно добавить NH_4NO_3 для того, чтобы фосфорновольфрамовокислый NH_4 явился носителем Cs-соли. Окончательную очистку можно производить с помощью ионообменной смолы. Г. Р.

75541 П. Способ получения сульфамата аммония. Робинсон, Миллер, Мак-Доннелл (Process for the production of ammonium sulphamate. Robinson Joseph Newton, Miller Frederick John Leslie, McDonnell Basil) [The Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd]. Пат. США 2715563, 16.08.55

Р-цию между NH_3 и SO_2 (почти не содержащего SO_3) проводят при 100—400° под давлением. NH_3 берут с избытком. Из продукта р-ции извлекают сульфамат NH_4. Г. Р.

75542 П. Способ осаждения сульфата аммония из водного раствора, в частности из сточных вод производства медно-аммиачного шелка. Хальтмейер (Verfahren zur Fällung von Ammonsulfat aus wäßriger Lösung, insbesondere aus Abwasser der Kupfer-Reyon-Fabrikation. Haltmeier Alfred) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 935427, 17.11.55

К р-ру, содержащему 10—50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ (**I**), для выделения последнего добавляют NH_3, который затем удаляют из обессоленного р-ра и возвращают в солесодержащий р-р. Оба р-ра движутся противотоком в двух желобах, находящихся в длинной трубе и снабженных приспособлениями для перемещения жидкостей. В общем паровом пространстве над желобами и параллельно им вращается длинный вал с вентиляторными лопастями, расположенными в камерах, разделяющих паровое пространство по длине. При противоточном массообмене с 20%-ной NH_3-водой содержание NH_3 в р-ре **I**, движущемся, напр. в 1-м желобе, повышается от 0 до 15%; затем к р-ру добавляется еще 20% NH_3 в жидком виде, причем т-ра р-ра понижается до —30° и кристаллизуется $\sim$ 70% **I**, который отводится из солеотделителя. 35%-ный р-р NH_3 поступает во 2-й солеотделитель, паровое пространство которого соединено с всасывающим штуцером NH_3-компрессора. При отсосе паров NH_3 т-ра р-ра понижается до —40°, причем кристаллизуется дополнительно $\sim$ 15% **I**. NH_3 после компрессии возвращается в жидком виде в 1-й солеотделитель. 20%-ная NH_3-вода, содержащая $\sim$ 0,3% **I**, поступает во 2-й желоб и после массообмена с р-ром **I** с содержанием $\sim$5% NH_3 направляется в колонну для отгонки NH_3, который затем сжижается и возвращается в 1-й солеотделитель. Г. Р.

75543 П. Способ получения сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) или раствора сульфата меди и выделение благородных металлов из медных сплавов, содержащих более 10% благородных металлов. Вольтерс, Юнгман (Verfahren zur Gewinnung von Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) oder Kupfersulfatlösung und Rückgewinnung der Edelmetalle aus einer Kupferlegierung mit über 10% Gehalt an Edelmetallen. Wolters Hermann, Jungmann Günther) [Zahn & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 940764, 29.03.56

Способ получения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и выделения благородных металлов из медных сплавов (МС), содержащих > 10% благородных металлов (Ag, Au, Pt и другие металлич. примеси), отличается тем, что в качестве окислителя к сплаву добавляют 8—15%-ную HNO_3 (соответственно содержанию благородных металлов). Растворение и перевод меди в сульфат производят смесью H_2SO_4 и HNO_3, а из остатка выделяют благородные металлы обычным способом. Соотношение конц-ий H_2SO_4 и HNO_3 в смеси устанавливают таким образом, чтобы предотвратить образование $Cu(NO_3)_2$. Раздробленный МС орошают в башне циркулирующей смесью H_2SO_4 и HNO_3. Насыщ. р-р сульфата меди стекает в сборник, очищается от шлама и кристаллизуется. Маточник и промывные воды обогащают свежей HNO_3 и подают в систему в кол-ве, необходимом для повышения конц-ии $CuSO_4$ в р-ре. Нитрозные газы окисляют O_2 воздуха в присутствии избытка воды до HNO_3. Окислы азота (N_2O_5 и N_2O_3) из отходящих газов поглощают 76%-ной H_2SO_4, в результате чего снижается расход HNO_3. М. А.

75544 П. Способ и устройство для получения цианамидов. Риндторф, Рушман, Даниэльс (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Cyanamiden. Rindtorff Ermbrecht, Ruschmann Wilhelm, Daniels Joseph) [Heinrich Koppers G. m. b. H.], Пат. ФРГ 909454, 22.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3487 (нем.)]

Цианамиды щел. или щел.-зем. металлов, в частности $CaCN_2$, получают р-цией окиси металла с CO_2 или CO

и NH_3 при повышенной т-ре. При этом тонкоизмельченную окись, нагретую до т-ры выше т-ры р-ции (в данном случае вместе с контактным в-вом), вдувают в нагретую реакционную камеру так, чтобы она распылялась в газе. Одновременно вводится NH_3 (газ) при т-ре ниже т-ры р-ции. Смесь окиси и газоносителя вводят в цилиндрич. реакционную камеру так, чтобы в ней установилось винтообразное движение от одного конца к другому. В. К.

75545 П. Способ получения кристаллического сульфата алюминия высокой чистоты. Крецшмар (Verfahren zur Herstellung von kristallisiertem Aluminiumsulfat hoher Reinheit. Kretzschmar Hermann). Пат. ФРГ, 920964, 6.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4671 (нем.)]

Пульпу с кристаллами спускают из выпарного аппарата перед центрифугированием в промежуточный сборник, обеспечивающий постепенный, регулируемый переход от вакуума к небольшому давлению. При этом кристаллы в сборнике и центрифуге поддерживают приблизительно при той же т-ре, что и в выпарном аппарате. Г. Р.

75546 П. Процесс получения силицидов. Брайни (Process for producing silicides. Briney Robert M.). [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 517242, 2.10.55

Дисилициды W или Mo получают тесным смешением в стехиометрич. соотношениях указанных металлов с Si и последующим нагреванием смеси в инертной среде до т-ры 1400°, обеспечивающей их соединение. С. Т.

75547 П. Способ получения хлористого алюминия из алюминиевых руд. Вейсс (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumchlorid aus Aluminiumerzen. Weiß Paul) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 933688, 29.09.55

Руду нагревают в присутствии избытка Cl_2 или хлорирующих в-в (HCl-газ) и восстановителя до 900—1500° при давл. 5—80 *мм* рт. ст. При применении твердых восстановительных средств руду вместе с ними брикетируют. Спутники Al получают в металлич. форме. Парциальное давление Cl_2 или HCl (газ) и т-ру устанавливают так, чтобы хлориды примесей металлов не образовывались или, в случае их образования, подверглись термич. разложению до свободных металлов. Последнее осуществляют фракционно в отдельных камерах, последовательно присоединенных к реакционной зоне. М. А.

75548 П. Фосфорная кислота (Phosphoric acid) [The Davidson Chemical Corp.]. Австрал. пат. 166000, 1.12.55

Сухой измельченный природный фосфат быстро, почти мгновенно, смешивают с H_2SO_4, конц-ия которой $\geqslant$ 98%. Полученную пульпу подвергают горячему вызреванию при т-ре $>$ 199°, но ниже т-ры перехода пирофосфорной к-ты в метафосфорную; при этом ускоряется рост кристаллов и увеличивается их устойчивость в воде. Из вызревшей массы выщелачивают H_3PO_4. Е. Б.

75549 П. Способ получения тиохлорида фосфора. Фашалек (Verfahren zur Herstellung von Phosphorsulfochlorid. Faschalek Johann) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 10041, 11.07.55

Способ получения $PSCl_3$ из PCl_3 и S в присутствии катализатора (хлорид металла) отличается тем, что к нагретой $>$ 30° смеси измельченной S и безводн. $AlCl_3$ или $FeCl_3$ прибавляют PCl_3 в кол-ве, необходимом для образования $PSCl_3$. Пример. 320 ч. измельченной сухой S и 25 ч. $AlCl_3$ помещают в колбу с обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, нагревают на масляной бане до 60°, приливают 1370 ч. PCl_3. После приливания первых *мл* т-ра поднимается до 110—120°. После окончательного приливания меняют холодильник и дистиллируют продукт. Выход $PSCl_3$ 1660 ч. М. А.

75550 П. Способ выделения фтора из растворов кислоты и нитрата. Плюсье (Process for removing fluorine from acid nitrate containing solutions. Plusje Mathijs H. R. J.) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Канад. пат. 511785, 12.04.55

Из р-ра, полученного азотнокислотным разложением природного фосфата, выделяют F в виде HF или SiF_4 перегонкой с водяным паром при т-ре паров 120—140°. Процесс можно проводить циклически: природный фосфат разлагают HNO_3 с добавлением маточного р-ра, содержащего меньше $Ca(NO_3)_2$, чем р-р, получаемый при разложении природного фосфата одной HNO_3; затем отгоняют F с водяным паром и делят р-р на 2 ч.: одну используют для получения удобрения, а из другой выделяют $Ca(NO_3)_2$, после чего ее возвращают в цикл. Е. Б.

75551 П. Извлечение фтора из природного фосфата. Холлингсуэрт (Recovery of fluorine from phosphate rock. Hollingsworth Clinton A.) [Smith-Douglass Co., Inc.]. Пат. США 2726928, 13.12.55

Природный фосфат, напр. флоридский фосфорит размером 12,7—0,85 *мм* или агломерат размером 12,7—6,3 *мм*, подвергают хлорирующему обжигу в верхней половине (зоне хлорирования) обогреваемой снаружи реторты (Р) при 760—1200° в присутствии HCl, NH_4Cl или Cl_2 (взятого в избытке). Соотношение Cl : F $\geqslant$10. При этом большая часть F в фосфате замещается Cl и улетучивается. Обжиг частично обесфторенного фосфата продолжается в нижней половине Р (зоне обесхлоривания) при той же т-ре в атмосфере Cl_2, выделяющегося из фосфата, поступающего в верхнюю часть Р. Сверху из Р отводится смесь газов, из которой в конденсаторе, абсорбере, скруббере (или другим способом) извлекается часть HF (или NH_4F); остальные газы с помощью газодувки возвращаются в середину Р, причем к ним добавляется HCl для восполнения потерь Cl (главным образом, с продуктом обжига), а также H_2 для компенсации расхода H на образование HF; при применении NH_4Cl добавляют NH_3, а при применении $Cl_2 — H_2O$. Продукт обжига, содержащий $\geqslant$ 0,5% F, выходит снизу Р; его можно подвергнуть дополнительному обжигу в присутствии водяного пара для обесфторивания и обесхлоривания и получить конечный продукт, пригодный в качестве удобрения или кормовой добавки. Г. Р.

75552 П. Способ производства хлора окислением хлористого водорода. Дейвис, Элерс, Эллис (Process for manufacture of chlorine by oxidation of hydrogen chloride. Davis Clyde W., Ehlers Forrest A., Ellis Roger G.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 517129, 4.10.55

Смесь HCl с газом, содержащим O_2, подогревают и пропускают снизу вверх через контактную массу при 400—600° (450—500°) со скоростью, достаточной для псевдоожижения ее слоя. Контактная масса представляет собой гранулированный пористый носитель, на который нанесено соединение металла, слабо испаряющееся при т-ре р-ции, напр. $CuCl_2$ в кол-во 3—15 вес. %. Выходящие из контактного аппарата газы охлаждают для конденсации части водяных паров и поглощения паров катализатора, причем получается р-р последнего в HCl (к-та), из оставшихся газов и паров выделяют Cl_2. Р-р катализатора подают в псевдоожиженный слой для поддержания в нем необходимого кол-ва катализатора. Г. Р.

75553 П. Способ получения хлористого водорода. Черноцкий (Verfahren zur Herstellung von Chlorwasserstoff. Czernotzky Adolf). Пат. ГДР 10779, 28.11.55

Способ получения HCl-газа из Cl_2 и H_2 (см. РЖХим, 1956, 4388) отличается тем, что отходящие газы, содержащие H_2, подаются для р-ции с Cl_2 в добавочную печь

с помощью инжектора, работающего за счет избыточного давления свежего H_2. Г. Р.

75554 П. **Установка для растворения солей.** Эйхштедт (Salt dissolver. Eichstaedt Alvin W.) [International Salt Co., Inc.]. Канад. пат. 509709, 1.02.55

Состоит из камеры растворения, солевого бункера, расположенного рядом с камерой для растворения, и устройств для подачи порций соли и р-рителя. В общей стенке бункера и камеры растворения, в нижней ее части, имеется отверстие, регулируемое задвижкой. В нижней же части камеры смонтировано устройство для разгрузки р-ра в спец. резервуар. Скорость потока регулируется клапаном, соединенным с приспособлением, чувствительным к изменению уровня в резервуаре. В камере также имеется ввод для р-рителя, снабженный клапаном, регулирующим подачу р-рителя в зависимости от уровня жидкости в резервуаре. Разгрузочная насадка, расположенная в резервуаре ниже нормального уровня жидкости в камере, обеспечивает постоянную скорость разгрузки при постоянном давлении столба жидкости в резервуаре. Насадка связана с устройством, передающим жидкость к месту потребления и исключающим противодавление в насадке. Л. Х.

См. также: 75741.

УДОБРЕНИЯ

75555. **Национальное промышленное азотное управление — производитель удобрений.** Ланнелюк (L'office national industriel de l'azote, producteur d'engrais. Lanneluc Henry), Cahiers franc. Docum. actual., 1956, № 4, 16—19 (франц.)

Описано развитие Государственного азотно-тукового з-да O. N. I. A. около Тулузы (Франция), производительность которого достигла в 1954 г. 106 тыс. *т* NH_3 и 73 тыс. *т* N в виде $(NH_4)_2SO_4$ (из ангидрита), NH_4NO_3, сложных удобрений, мочевины и др. З-д реконструируется для замены газификации кокса кислородной конверсией природного газа и нефти. Г. Р.

75556. **К вопросу слеживаемости аммиачной селитры.** Шнеерсон А. Л., Клевке В. А., Миннович М. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 682—688

Исследовано влияние различных факторов на слеживаемость аммиачной селитры (АС). Степень слеживаемости определяли по кол-ву мелочи, образующейся при вибрационном измельчении АС. Установлено, что слеживаемость влажной АС вызывается переходом модификации NH_4NO_3 (III) в NH_4NO_3 (IV) при 32,27°. Добавка 2 и 2,5% KNO_3 к АС снижает т-ру перехода III → IV соответственно до 22,5 и 20,6°; при 5% KNO_3 переход не наблюдался в пределах 32—10°. Слеживаемости АС, вызванной модификационным переходом, способствуют давление и влага, особенно резко при повышении влажности от 0,45 до 0,9%. Слеживаемость АС при нагреве от 28 до 36° объясняется только ее возникновением в момент перехода IV → III, причем влажность в пределах 0,18—1,4% существенного влияния не оказывает. Г. Р

75557. **Новая установка для получения сульфата аммония.—** (A new sulphate-of-ammonia plant.—), Coke and Gas, 1956, 18, № 203, 128—133 (англ.)

Описаны новые установки з-да в Гринвиче (Англия) для переработки сырой аммиачной воды (3—4% NH_3) в сульфат аммония и конц. аммиачную воду, содержащую 22% NH_3 и $\leqslant$ 0,04% H_2S. Г. Р.

75558. **Получение преципитата и аммиачной селитры при азотнокислотном разложении фосфатов.** Марголис Ф. Г., Дубовицкий А. М., Глазова Т. В., Хим. пром-сть, 1956, № 1, 26—31

На основании данных по растворимости $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в р-рах с разным содержанием $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3, HNO_3 и H_2O рассчитаны конц-ии H_3PO_4 и $Ca(NO_3)_2$ в исходной азотнокислотной вытяжке, при которых предотвращается загустение пульпы (выпадение $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) при лолучении преципитата (П) и NH_4NO_3. Проведены лабор. опыты по получению П и NH_4NO_3 разложением фосфорита Кара-Тау (P_2O_5 28,4%, MgO 4,2%) и апатита при 50—60° 47—50%-ной HNO_3, взятой с 2—5%-ным избытком из расчета на CaO и MgO. П удовлетворительного качества получен при нейтр-ции аммиаком необесфторенных вытяжек (после отделения нерастворимого остатка), содержащих ~ 6% P_2O_5 и 18—22% N_2O_5. Миним. скорость фильтрования П наблюдалась при т-ре нейтр-ции 60°. Скорость фильтрования П из обесфторенной (действием $NaNO_3$) вытяжки ~ в 2 раза выше. При преципитировании pH р-ра изменялась от 4 до 8 без ретроградации P_2O_5, очевидно, ввиду присутствия солей Mg. Из обесфторенной вытяжки апатита П с хорошими физ. свойствами получен при тех же условиях, но при добавлении к вытяжке соли Mg. Фильтрат после отделения П, содержащий нитраты Ca, NH_4 и Mg, может быть переработан действием NH_3 и CO_2 в NH_4NO_3 или после частичного выпаривания и насыщения NH_3 — в конц. жидкое удобрение. Е. Б.

75559. **О непрерывном производстве суперфосфата.** Охаси (連續化への考之方. 過燐酸石灰製造の連續化. 大橋郷一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, 7, № 10, 412—413 (япон.)

Рассматривается целесообразность непрерывного произ-ва суперфосфата и, в связи с этим, температурный режим и скорость р-ции и некоторые другие факторы. Н. Ш.

75560. **Исследование химических свойств суперфосфата электронометрическим методом.** Добряну (Cercetarea insuşirilor chimice ale superfosfatului cu metoda, electronometrică. Dobreanu M.), Rev. chim. 1956, 7, № 6, 339—342 (рум.; рез. русс., нем.)

Применение электронометрич. метода для исследования компонентов суперфосфата основано на эквивалентности между интенсивностью излучения, числом излучающих электронов и кол-вами компонентов суперфосфата, введенных в возбуждающую среду. Н. Ш.

75561. **Ретроградация суперфосфата при смешении с плавленым кальциймагнийфосфатом.** Корнс (The reversion of superphosphate by fused calcium magnesium phosphate. Cornes J. J. S.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, **B37**, № 1, 78—85 (англ.)

При смешении вызревшего простого суперфосфата (ПС) с равным весовым кол-вом измельченного плавленого Ca-Mg-фосфата (ПФ) и добавлении до 10% воды получен нейтр. продукт, содержащий ~ 20% P_2O_5, большей частью не растворимой в воде, но растворимой в лимонной к-те. Ретроградация ПС происходит с повышением т-ры без подвода тепла и после 7-суточного хранения достигает 77%. Общее содержание P_2O_5 не изменяется, так как ПФ содержит одинаковое с ПС кол-во P_2O_5, что является преимуществом продукта по сравнению со смесью ПС и серпентина. Кроме того, MgO и SiO_2, содержащиеся в продукте, растворяются в лимонной к-те лучше, чем MgO и SiO_2, содержащиеся в смеси ПС и серпентина. При смешении сухих ПС и ПФ и в смесях, содержащих < 50% ПФ, также образуется нейтр. продукт, протекает ретроградация водорастворимой формы P_2O_5 и улучшаются физ. свойства удобрения. Е. Б.

75562. **Фтор в плавленых фосфатах.** Нагаи, Андо (熔成燐肥製造に際しての弗素の問題. 永井彰一郎 安藤淳平), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 8, 583—585 (япон.)

Содержание F в плавленых фосфорных удобрениях зависит от метода плавления. При проведении плавок в электропечи улетучивается 30% всего F, а при работе с пылевидным углем, мазутом или природным газом улетучивается 40—75% F в соответствии с содержанием воды в обогревающем газе. Наличие F в P-удобрениях не оказывает значительного влияния на растворимость в лимонной к-те, но возможно, что подогрев газом и т. п. вызывает некоторое взаимодействие F с $CaCO_3$ и другими примесями, содержащимися в фосфатах, так как F в выделяющихся при плавлении газах находится в виде HF при среднем содержании 0,3—0,7 вес.%.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11702. K. Jnouye

75563. Еще о получении нитрофосфорных удобрений. Брихта (Jaš o dabivanju nitrafosfatnih gnojiva. Brihta Ivan), Kemija u industriji, 1953, 2, № 12, 380 (хорв.)

Приводится обзор литературы по получению нитрофосфорных удобрений разложением природных фосфатов азотной к-той и высказывается мнение о желательности более полного использования в Югославии HNO_3 для произ-ва удобрений, а H_2SO_4 — для произ-ва целлюлозы и других продуктов. А. С.

75564. Влияние температуры и влажности при гранулировании удобрений. Смит (Temperature and moisture relationships in granulation. Smith Rodger C.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 2, 34—36, 121, 123 (англ.)

Рассмотрено влияние различных факторов на гранулирование смешанных удобрений. Приведены данные о теплотах аммонизации простого и двойного суперфосфата и нейтр-ции H_3PO_4 аммиаком. При увеличении степени аммонизации р-рами т-ра в смесителе повышается до 71° при 5% N и до 93° при 8—10% N. Т-ру можно повысить до 100° добавлением H_2SO_4 или H_3PO_4 и дополнительного кол-ва NH_3 или добавлением пара, или горячей воды. Удобрения, содержащие 8—10% N, можно гранулировать при начальной влажности ~ 6%, а удобрения, содержащие 5—6% N, при влажности ~ 12%. При высоком содержании растворимых солей и низкой влажности гранулирование может происходить немедленно по выходе из смесителя, а при низком содержании растворимых солей и необходимой вследствие этого высокой влажности гранулирование происходит постепенно при удалении влаги и заканчивается в грануляторе, сушилке или холодильнике в зависимости от состава удобрения и типа оборудования. Рассмотрены работа сушилок (прямоточной и противоточной) и холодильника в зависимости от состава удобрений, конечной влажности и т-ры при выгрузке, а также контроль произ-ва. Е. Б.

75565. Химическая характеристика пыли отходящих газов цементного производства и ее значение для сельского хозяйства. Олексынова (Charakteriystyka chemiczna cementowych pylow odlotowych i ich wartość dla rolnictwa. Oleksynowa Krystyna), Cement. Wapno Gips, 1955, 11, № 3, 62—64 (польск.)

Микроскопическое исследование показывает, что пыль является мелкозернистым ($\leqslant 7\ \mu$) продуктом, ~ 50% зерен которого обладают двупреломлением. Насыпной вес пыли 0,85, уд. в. 2,60; pH водн. р-ра ~ 8,5. В 2%-ном р-ре лимонной к-ты растворяется ~ 72% в-ва, K, Na, и Ca содержатся в нем в виде сульфатов, хлоридов и карбонатов. Исследованная пыль может рассматриваться как удобрение. Е. С.

75566. Применение гипса в сельском хозяйстве. Юрковская (Zastosowanie gipsu w rolnictwie. Jurkowska H.), Wszechświat, 1955, № 7, 205—208 (польск.)

Вкратце характеризуется гипс как сырье для получения искусств. удобрений. Рассмотрено применение гипса в с. х. и влияние его на урожаи и строение почвы. W. Turnowska

75567 П. Аппаратура для гранулирования материалов, в частности удобрений. Шмидлапп (Vorrichtung zum Granulieren von Stoffen, insbesondere von Düngemitteln. Schmidlapp Kurt) [Wintershall A.-G., Bernhard Beumer, Maschinenfabrik]. Пат. ФРГ, 930990, 15.12.55

Одинаковые по размерам гранулы можно получить, снимая их с поверхности вращающегося тарельчатого гранулятора, установленного под углом 90°, при помощи устройства в виде желоба, верхний конец которого соответствующими приспособлениями устанавливается в любой точке поверхности гранулятора. Это устройство может быть снабжено вибратором или приводом от эксцентрика; иметь расширяющиеся к низу борта и отдельный верхний отвод, укрепленный на шарнирах; иметь для обогрева двойное дно со щелями или без них. Г. Р.

75568 П. Гранулированное азотсодержащее удобрение. Мак-Ран, Старк, Тонг (Granulated nitrogen product. MacRahn Frederick, Stark William F., Tongue Thomas O.) [W. R. Grace and Co.]. Канад. пат. 515740, 16.08.55

К измельченному до необходимых размеров суперфосфату добавляют при сильном перемешивании безводн. NH_3, H_2SO_4 и воду; последняя дозируется в кол-ве, необходимом для образования гранул и поддержания такой т-ры, чтобы основная масса воды испарялась, но ниже т-ры плавления находящихся в смеси солей, и получался продукт с желательной влажностью. Водяные пары удаляются потоком воздуха. Безводн. NH_3, H_2SO_4 и воду можно подавать в находящееся в грануляторе смесительное сопло, из которого полученный р-р поступает на орошение суперфосфата. Затем гранулы проходят холодильник и сита. Готовый продукт с размером частиц 4,8—0,55 *мм* содержит 5—15% N. Е. Б.

75569 П. Способ получения рассыпчатого, стойкого и неслеживающегося удобрения. Бауэр, Кесс, Фогель (Verfahren zur Herstellung eines streufähigen, stabilen und lagerbeständigen Mischdüngers. Bauer Richard, Kaess Franz, Vogel Erwin) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 937167, 29.12.55

Природный фосфат разлагают HNO_3, полученный р-р без отделения нерастворимого остатка охлаждают (до —20°), отделяют центрифугированием кристаллы $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и промывают их р-ром $Ca(NO_3)_2$. Маточный р-р, содержащий (*г/л*): P_2O_5 250—500 (380—400) и нитратный N 30—200 (50—70), смешивают с таким кол-вом $CaCN_2$, чтобы $\geqslant 95\%$ P_2O_5 в конечном продукте находилось в лимоннорастворимой форме (целесообразно соотношение N : P=1 : 1). При этом за счет тепла нейтр-ции испаряется почти вся вода, введенная с HNO_3. Продукт, получаемый в виде гранул с небольшим содержанием влаги, сушат при 110°. Примерный состав продукта (в %): P_2O_5 общей 16,3, P_2O_5 лимонно-растворимой 15,5, N общего 15,3, N нитратного 2,7, CaO 41. Е. Б.

75570 П. Производство растворимых фосфорных удобрений. Хамм, Хасселдер (Manufacture of soluble phosphate containing products. Hamm Gerhard G. H., Hasselder Willem) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Канад. пат. 515703, 16.08.55

Природный фосфат разлагают минер. к-той, напр. HNO_3. Р-р, содержащий H_3PO_4 и Ca^{2+} и F′, нейтрализуют, напр. NH_3, до pH 1—2,5, испаряя одновременно часть воды, и продолжают выпарку и концентрирование пульпы при указанном pH до получения плава, который нейтрализуют до pH от 3 до X, где X=4,5 при

избытке CaO в плаве из расчета связывания его со всем P_2O_5 и F в $CaHPO_4$ и CaF_2, или $X=7$ при недостатке CaO. Затем плав сушат и получают удобрение. Можно также от горячего р-ра после нейтр-ции до pH 1—2,5 отделить образовавшийся осадок $CaHPO_4$, а жидкость сконцентрировать, получить плав и обработать последний, как указано выше. Е. Б.

75571 П. Способ получения смешанных удобрений. Форстер (Verfahren zur Herstellung von Mischdüngern. Vorster Fritz) [Chemische Fabrik Kaln G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932015, 22. 08. 55

Способ отличается от ранее описанного (РЖХим, 1955, 14419) тем, что в смеси с жидкими продуктами разложения природного фосфата HNO_3 аммонизированный суперфосфат частично или полностью заменяется аммонизированным двойным суперфосфатом, применяемым в тонкоизмельченной форме. Н. А.

75572 П. Способ и аппаратура для производства фосфорно-азотных удобрений. Паолони, Эузепи (Method and apparatus for producing phospho-nitrogenous fertilizers. Paoloni Carlo, Eusepi Alberto) [Rumianca S. p. A.]. Канад. пат. 516812, 20. 09. 55

Фосфорит смешивают в двух конич. смесителях с разб. H_2SO_4, взятой в избытке против кол-ва, необходимого для получения $Ca(H_2PO_4)_2$. Пульпу обрабатывают NH_3-газом при давлении выше атмосферного во вращающемся реакторе, имеющем полые валы. Выделяющиеся пары воды выходят по одному из валов и конденсируются, поглощая увлеченный NH_3; последний выделяют из воды в испарителе и возвращают в реактор по другому валу. Пульпа в реакторе высушивается и продукт получают в гранулированном виде. Е. Б.

75573 П. Способ получения магниевого удобрения, состоящего из смеси гидроокиси магния и сульфата кальция. Шмидт (Verfahren zur Gewinnung eines aus einem Gemisch von Magnesiumhydroxyd und Calciumsulfat bestehenden Magnesiadüngemittels. Schmidt Theodor). Пат. ФРГ 923917, 24.02.55

Для получения Mg-удобрения, не содержащего $CaO \cdot CaCl_2$ и легко фильтруемого, осаждают $Mg(OH)_2$ из р-ра $MgCl_2$ действием $Ca(OH)_2$ в присутствии $\geqslant 1$ вес. ч. крупнокристаллич. сульфата Ca на 2 ч. $Mg(OH)_2$. Если исходный р-р $MgCl_2$ содержит недостаточно $MgSO_4$ для получения указанного соотношения, то к р-ру добавляют необходимое кол-во $MgSO_4$, а затем при 25—80° (50—80°) — р-р $CaCl_2$ для осаждения всего сульфата. Не отделяя осадка, к р-ру при кипячении добавляют $Ca(OH)_2$, кипятят 15 мин. для превращения $Ca(OH)_2$ в $CaCl_2$ и осаждения $Mg(OH)_2$ и отфильтровывают р-р $CaCl_2$, часть которого возвращают в цикл. Осадок промывают и сушат. Сухой продукт содержит $Mg(OH)_2$ и $CaSO_4$ в весовом соотношении $\leqslant 2:1$, напр. 63,5% $Mg(OH)_2$ и 32,7% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Можно также осаждать $Mg(OH)_2$ из р-ра неполностью; в этом случае в качестве отхода получается р-р $CaCl_2$ и $MgCl_2$, который можно использовать для получения рассола для холодильных установок. Г. Р.

См. также: 75500, 77104.

ПЕСТИЦИДЫ

75574. Препарат КЭАМ. Фраткин А., Защита растений от вредителей и болезней, 1956, № 1, 54

75575. Местное внесение дуста гексахлорана. Ненароков М., Защита растений от вредителей и болезней, 1956, № 1, 38—40

75576. Инсектициды альдрин и дильдрин. Нильссон (Insekticiderna aldrin och dieldrin. Nilsson Börje), Tekn. tidskr., 1956, **86**, № 19, 451—452 (швед.)

75577. Опрыскивания смесями азобензол-арамит и азобензол-хлорбензилат против устойчивых паутинных клещиков на оранжерейных розах. Джефферсон, Морисита (Azobenzene-aramite and azobenzene-chlorobenzilate sprays for resistant spider mites on greenhouse roses. Jefferson R. N., Morishita F. S.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 151—153 (англ.)

Против устойчивой разновидности двупятнистого паутинного клещика *Tetranychus telarius* L. высоко эффективными оказались суспензии, содержащие 350 *г* 70%-ного смачивающегося порошка азобензола на 100 *л* препарата хлорбензилата или арамита. Обработка такими суспензиями вызывала смертность всех активных стадий паразитов. З. Н.

75578. Репелленты для предохранения деревьев и кустарников от повреждений кроликами. Хилдрет, Браун (Repellents to protect trees and shrubs from damage by rabbits. Hildreth A. C., Brown G. B.), Techn. Bull. U. S. Dept. Agric., 1955, № 1134, 31 pp. (англ.)

Для отпугивания кроликов были испытаны 123 препарата путем обработки ими моркови или коры вязов. Высокоактивными и нетоксичными для растений репеллентами оказались препараты никотина, никотинсульфата, тетраметилтиурамди- и тетраметилтиураммоносульфидов в асфальтовом масле в качестве р-рителя (в виде водн. эмульсий). Хорошими репеллентами, но высокотоксичными для растений, были каменноугольное масло, различные препараты Cu, $FeSO_4$, известково-серный отвар в достаточной для отпугивания кроликов конц-ии, льняное масло (смола) латекс марки Natureseal, тринитробензоланилиновый комплекс, карбонат и сульсульфат Zn в асфальтовой эмульсии. В-вами, привлекающими кроликов, оказались алюминиевая краска, животный клей, эмульсии парафина и синтетич. смола — резил. З. Н.

75579. Химия фтора. III. Упаковка аэрозолей. Фишер (Fluorchemie III. Aerosolverpackungen. Fischer H.), Technik, 1955, **10**, № 9, 543—546 (нем.)

Обзор, посвященный различным видам контейнеров для аэрозолей, содержащих газообразные, негорючие и неядовитые фтористые углеводороды, а также пестициды, косметич. препараты и т. д. Библ. 11 назв. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 20390. Ю. Б.

75580. Фунгициды, не содержащие металлов. Махапатра (Non-metallic fungicides. Mahapatra G. N.), Nature, 1956, **177**, № 4516, 938 (англ.)

На фунгицидную и бактерицидную активность испытаны 17 5-бромпроизводных 2-амино-4-арилтиазолов (фенил-, *n*-толил-, *n*-этилфенил-, *n*-метокси- и *n*-этоксифенил-(**I**), β-фенилэтил-(**II**), β-(*n*-метокси)-фенилэтил-, 2,5- и 3,4-диметилфенил-, α-(**III**) и β-нафтил-(**IV**), *о*- и *n*-оксифенил-(**V**), *n*- и *м*-аминофенил-(**VI**), *n*-бромфенил-(**VII**) и 2-тиенилгруппы в качестве арилов). В-ва получали бромированием Br_2 в CH_3COOH 2-амино-4-арилтиазолов (**VIII**), после защиты в последних аминогруппы путем ацетилирования или перевода в HBr-соль. **VIII** получали по методу Кинга и Хлавачека (King L. C., Hlavacek R. J., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3722) из арилметилкетонов и тиомочевины в присутствии J_2. **V**, **III** и **VII** в конц-иях 20, 20 и 22 *мг/кг* соответственно подавляли прорастание спор грибков *Piricularia oryzae* Cav. полностью, а в конц-иях 10, 12 и 10 *мг/кг* — на 50%. **VIII** подавляли прорастание спор в конц-ии 90 *мг/кг*. Рост 24-часовой культуры *Staphylococcus aureus* **VI**, **I**, **III** подавляли при разбавлении 1 : 20 000, **IV** и **II** — 1 : 15 000. **VIII** были активны при разбавлении 1 : 8000. З. Н.

75581. Борьба с вирусными болезнями картофеля при помощи инсектицидов. Бродбент, Берт (The control of potato virus diseases by insecticides. Bro-

adbent L., Burt P.), Agric. Rev., 1955, **1**, № 1, 60—62 (англ.)

Для борьбы с вирусными болезнями картофеля, которые переносятся тлями, рекомендуется, начиная с мая, проводить многократную обработку полей ДДТ. В дальнейшем возможно применение системных инсектицидов. К. Ш.-Ш.

75582. Каптан в ряду других фунгицидов, возможности и области применения. Мессинг (Captan im Rahmen der anderen Fungizide, Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes. Mässing W.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtsch., 1955, № 83, 59—68 (нем.)

N-Трихлорметилтиотетрагидрофталимид (каптан) (**I**)—белое кристаллич. в-во с т. пл. 172—173°, уд. в. 1,690. **I** практически не растворим в воде, максим. растворимость **I** в органич. р-рителях 8%. **I** относительно устойчив к воздействию влаги и к-т, но разлагается щелочами. Острая токсичность **I** для крыс LD_{50} 10 *г* на 1 *кг* живого веса. Пища, содержащая 1% **I**, при 2-летнем скармливании оказалась безвредной. LD_{50} **I**, определенная методом проращивания спор, равна для *Alternaria solani* $1{,}10^{-4}$—$1{,}10^{-3}$%, а для *Sclerotinia fructicola* $< 1{,}10^{-4}$%. **I** обладает бактерицидной активностью и подавляет *Staphylococcus citreus, Streptococcus hämolyticus* Cr. A., *Streptococcus faecalis* и *Proteus vulgaris*. **I** применяют в борьбе с болезнями винограда, вызываемыми *Stagonospora curtisii* (Berk), и *Peronespora* с паршей фруктовых деревьев, и с болезнями овощных культур. Обработкой **I** предохраняют также при хранении от гнили плоды земляники, персиков и вишни. Сделана попытка систематизации фунгицидов по группам и показано место **I** в ряду других фунгицидов. Установлена закономерность и связь между хим. строением отдельных групп фунгицидов и их физиологич. активностью. Предложена гипотеза хим. природы фунгицидного действия. Ю. Б.

75583. Испытания средств для борьбы с мильдью в 1954 г. Агульон, Амфу (Essais de produits de lutte contre le mildiou en 1954. Agulhon R., Amphoux M.), Progr. agric. et vitic., 1955, **143**, № 23-24, 350—356 (франц.)

Начало см. РЖХим, 1953, 5280. Я. С.

75584. Колориметрический микрометод количественного определения пентахлорфенола. Эркама, Лаамамен (A colorimetric micro-method for quantitative determination of pentachlorophenol. Erkama Jorma, Laamanen Arvo), Suomen kem., 1956, **29**, № 2, B37—B39 (англ.)

Для определения пентахлорфенола (**I**) применена цветная р-ция тетрахлор-*n*-хинона с тетраметил-*n*-диаминодифенилметаном (**II**), предложенная Фейглем (Feigl F., Spot Tests, 1954, 2, Амстердам). Образцы р-ров, содержащие >2 *мг* **I**, подкисляют HCl, **I** экстрагируют эфиром, экстракт переливают в колориметрич. пробирки. После полной отгонки эфира в каждую пробирку прибавляют по 0,05 *мл* конц. HNO_3, нагревают на кипящей водн. бане, через 1 мин. пробирки охлаждают до комнатной т-ры и в каждую добавляют по 0,04 *мл* насыщ. р-ра мочевины, затем по 0,2 *мл* р-ра, содержащего 0,5 *г* **II** в 100 *мл* C_2H_5OH. После перемешивания добавляют 1 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa, выпавший сине-зеленый осадок растворяют добавлением 4 *мл* 5%-ной CH_3COOH, и р-р колориметрируют на фотометре Клетт-Саммерсона с фильтром № 60. Конц-ию **I** определяют по калибровочной кривой. Метод позволяет определить 20—200 *μ г* **I** на 1 *мл* колориметрируемого р-ра (0,1—1,5 *мг* **I** в целом). Чувствительность и точность метода увеличивается (2,5 *μ г* **I**), если вместо фотометра, применять спектрофотометр. Окрашенное соединение в р-ре образует чувствительную окислительно-восстановительную систему. Голубое хиноидное соединение устойчиво при pH 4,6—5,2. В ацетатном буфере цвет сохраняется несколько часов. Голубой р-р имеет максимумы поглощения при 600 и 415 *мμ*. Метод применим для биохим. или токсикологич. исследований, напр. для определения фунгицида в крови и моче. З. Н.

75585 П. Производство гексахлорциклогексана с повышенным содержанием γ-изомера. Элсуэрт, Херскорн (Production of benzene hexachloride containing enhanced gamma isomer content. Ellsworth Arthur C., Hirsekorn Fred S.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2713076, 12.07.55

ГХЦГ с повышенным содержанием γ-изомера (**I**) получают хлорированием C_6H_6 в жидкой фазе при $\sim 70°$ до образования реакционной массы, содержащей твердый ГХЦГ (**I** практически полностью находится в жидкой фазе). Т-ру массы поднимают $> 70°$ для растворения ~ 2 вес.% твердой фазы, а затем понижают со скоростью не более 12° в час до тех пор, пока растворившееся твердое в-во снова не выпадает в осадок; т-ра не должна быть ниже той, при которой осаждалось бы заметное кол-во **I**. Из охлажд. массы механически удаляют твердую фазу и выделяют из р-рителя **I**. И. Ш.

75586 П. Способ получения эфиров тиофосфорной кислоты. Лоренц (Verfahren zur Herstellung von Thiophosphorsäureestern. Lorenz Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927270, 2.05.55

N-галоидметилбензазимиды обрабатывают солями диалкилтио- или диалкилдитиофосфорной к-ты в р-рителе (спирты, C_6H_6, толуол и, в особенности, кетоны), предпочтительно при повышенной т-ре (до 50—60°). Р-р 38 *г* O,O-диметилдитиофосфорной к-ты в 100 *мл* ацетона и 5 *мл* воды нейтрализуют 28 *г* $NaHCO_3$, при 25—30° добавляют по каплям р-р 40 *г* N-хлорметилбензазимида (т. пл. 125°) в 400 *мл* ацетона, перемешивают 1 час при 50—60°, отсасывают NaCl, отгоняют ацетон, маслянистый остаток растворяют в C_6H_6, промывают водн. $NaHCO_3$, водой, высушивают над Na_2SO_4 и отгоняют C_6H_6, остаток — маслянистый быстро затвердевающий O,O-диметил-S-(бензазиминометил)-дитиофосфат, выход 12 *г*, т. пл. 72° (из CH_3OH). Описано получение O,O-диэтил- (т. пл. 49—50°), O,O-ди-*н*-пропил- (т. пл. 53°) и O,O-диизопропил-S-(бензазиминометил)-дитиофосфата (т. пл. 56°), O,O-диэтил-(масло), O,O-ди-*н*-пропил-(масло) и O,O-диизопропил-S-(бензазиминометил)-тиофосфата (т. пл. 55°). Соединения обладают сильными инсектицидными свойствами. Я. К.

75587 П. Метод приготовления тиофосфорилхлорида. Кноц (Method of preparing thiophosphorylchloride. Knotz Florian F.). Пат. США 2715561, 16.08.55

Метод получения $PSCl_3$ состоит в р-ции PCl_3 с S в присутствии каталитич. смеси, содержащей хлор, бром или их смесь и порошок Fe, Al или их смесь, а также следы J_2. З. Н.

75588 П. Тиофосфорное соединение (Thiophosphorus compound.) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166354, 12.01.56

Инсектицид, моллюскоцид или другой биоцид содержит в качестве основного действующего начала *бис*-диметиламид диэтилтиофосфорилфосфорной к-ты. К. Ш.-Ш.

75589 П. Пестицидные составы, содержащие 2-*n*-диоксантиол-S-(O,O-диалкилдитиофосфаты). Дейвли (Pesticidal composition containing 2-*p*-dioxanethiol S-(O,O-dialkylphosphorodithioates). Diveley William R.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2725327, 29.11.55

Соединения общей ф-лы $C_4H_7O_2 — SP(S)(OR)_2$ (**I**), где $C_4H_7O_2$ — остаток *n*-диоксана, а R — алкильные радикалы, являются высокоактивными инсектицидами и

могут применяться в виде 0,001—10%-ных водн. дисперсий с эмульгаторами, диспергаторами, поверхностно-активными в-вами, наполнителями, в виде р-ров в сосновом масле, углеводородах, дифтордихлорметане и т. п.; для обработки растений могут применяться как самостоятельно, так и с добавками других инсектицидов (токсафена, ДДТ, танита, хлордана, ротенона, пиретрума). **I** получают р-цией соответствующих диалкилдитиофосфорных к-т с *n*-диоксеном (**II**) или галоид-*n*-диоксаном. Пример. К нагретой до 50° смеси из 0,02 ч. гидрохинона, 50 ч. C_6H_6 и 20,5 ч. O,O-диэтилдитиофосфорной к-ты прибавляли в течение 10 мин. 8,6 ч. **II**; т-ру экзотермич. р-ции поддерживали до 50—60° в течение 2 час. После охлаждения до комнатной т-ры к смеси добавляли 100 ч. воды и 50 ч. C_6H_6, нейтрализовали 1 н. KOH, органич. слой промывали водой и сушили Na_2SO_4. После отгонки C_6H_6 в вакууме получено 21,4 ч. **I** ($R — C_2H_5$), $n^{20}D = 1{,}5232$. Концентрат для эмульсии готовили смешением 1 *г* остатка с 1 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* эмульгатора твин-20. 0,025 и 0,005%-ные эмульсии вызывают смертность двупятнистых клещиков через 5 дней на 97 и 72% соответственно. 0,1%-ная эмульсия через 48 час. убивает гороховую тлю на 80%. Аналогично получены **I**, где R — *изо*-C_3H_7 (**III**), *н*-C_3H_7 (**IV**), *втор*-C_4H_9 (**V**) и CH_3 (**VI**). Соответствующие O,O-диалкилдитиофосфорные к-ты получены взаимодействием P_2S_5 со спиртом. Инсектицидная активность полученных соединений следующая (приведены в-во, смертность клещика в процентах и тли при конц-ии в-ва 0,1%): **III** 80, 80; **IV** 90, 80; **V** 80, 50; **VI** 90,—. З. Н.

75590 П. 2,3-*n*-диоксандитиол-S,S-*бис*-(O,O-диалкилдитиофосфаты). Дайвли, Лор (2,3-*p*-dioxanedithiol-S, S-*bis* (O,O-dialkylphosphorodithioates). Diveley William R., Lohr Arthur D.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2725328, 29.11.55

В качестве инсектицидов предложены соединения общей ф-лы $(RO)_2P(S)S—\overline{CHOCH_2CH_2OCH}—SP(S)(OR)_2$ (**I**), которые получены при р-ции 2,3-дихлор- (**II**) или 2,3-дибром-*n*-диоксана с O,O-диалкиловым эфиром дитиофосфорной к-ты. Соединения могут применяться в виде водн. дисперсий или р-ров в органич. р-рителях в конц-иях 0,0001—10% с поверхностноактивными в-вами, смачивателями, диспергаторами, глинами и т. д. К препаратам могут быть добавлены другие инсектициды (ДДТ, токсафен, танит, хлордан, ротенон, пиретрум). Пример. К перемешиваемому р-ру 15,6 ч. пиридина и 0,2 ч. гидрохинона в 200 ч. C_6H_6 в течение 15 мин. добавляли 41 ч. O,O-диэтилдитиофосфорной к-ты и затем 15,7 ч. **II**. Смесь кипятили 6 час., причем выделялся солянокислый пиридин (**III**). После окончания р-ции добавляли воды до полного растворения **III**, органич. слой промывали 5%-ным NaOH и водой, сушили Na_2SO_4 и C_6H_6, отгоняли в вакууме до 85°/0,5 *мм*, в остатке 34,7 ч. **I** ($R — C_2H_5$), n_D^{20} 1,5409. 1 *г* остатка смешивали с 1 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* эмульгатора твин-20, получали концентрат для эмульсии, водн. эмульсию которого испытывали против насекомых. Опрыскивание 0,1%-ной эмульсией гороха, зараженного гороховой тлей, давало 100%-ную смертность тли. Для испытаний на остаточную активность бобовые сеянцы опрыскивались 0,025%-ной водн. эмульсией, через 10 и через 29 дней растения заражались двупятнистым клещиком, смертность которого в обоих случаях через 5 дней после заражения составляла 100%. 1%-ный р-р в-ва в дезодорированном керосине убивал комнатных мух на 100%. Аналогично получены **I**, где R — *изо*-C_3H_7 (**IV**), *н*-C_3H_7 (**V**), *втор*-C_4H_9 (**VI**) и CH_3 (**VII**). Следующие препараты **IV** вызывали 100%-ную смертность: комнатных мух — 1%-ный и гороховой тли — 0,1%-ный р-ры в керосине, мексиканского бобового жука — 1%-ная и двупятнистого клещика — 0,1%-ная эмульсии. Активность **V** и **VI** аналогична, а **VII** несколько менее, чем **IV**. З. Н.

75591 П. Пестицидные составы, содержащие 2,3-*n*-диоксантиол-S,S-*бис*- (ди-(галоидалкил)-дитиофосфаты). Хаубейн (Pesticidal composition containing 2,3-*p*-dioxanedithiol S,S-*bis*(phosphorodithioates) of halogenated alcohols. Haubein Albert H.), [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2725330, 29.11.55

В качестве инсектицидов предложены соединения общей ф-лы $(RO)_2P(S)S—\overline{CHOCH_2CH_2OCH}—SP(S)(OR)_2$ (**I**), которые получены при р-ции 2,3-дибром- или 2,3-дихлор-*n*-диоксана (**II**) с соединением ф-лы $(RO)_2PSSH$, где R — галоидированный $C_1—C_4$-алкильный радикал. Соединения могут применяться в виде водн. эмульсий или р-ров в органич. р-рителях при конц-иях 0,001—10% с добавками различных вспомогательных в-в или с добавками других инсектицидов. Пример. К р-ру 15,8 ч. пиридина и 0,2 ч. гидрохинона в 200 ч. C_6H_6 в течение 15 мин. при перемешивании добавляли 60 ч. O,O-*бис*-(2-хлорэтил)-дитиофосфорной к-ты и затем 15,7 ч. **II**. После 6-часового кипячения, добавления воды для растворения выпавшего во время р-ции гидрохлорида пиридина, промывки органич. слоя 5%-ным NaOH и водой, сушки и отгонки C_6H_6 в вакууме до 85°/0,5 *мм* в остатке получено 37,4 ч. **I**, где R — 2-хлорэтил. Для испытаний применялись 0,0025—1%-ные водн. эмульсии, полученные из концентрата (1 *г* **I**, 1 *мл* C_6H_6 и 1*мл* эмульгатора твин-20). 0,05%-ная эмульсия вызывала 30%-ную смертность гороховой тли на горохе. 0,1%-ная эмульсия убивала на 5-й день 80% двупятнистого клещика на бобах. Аналогично были получены **I**, где R — β,β,β.-трихлорэтил (**III**), фторэтил (**IV**), ω-хлорпропил, и β-бромэтил. Активность **IV** следующая (приведены насекомое, конц-ия в-ва и смертность в процентах): комнатные мухи, 0,1, 66; мексиканский бобовый жук, 1, 100; гороховая тля, 0,1, 100; двупятнистый клещик, 0,1, 100. Эмульсия **III** в конц-ии 0,1% через 5 дней вызывала 58%-ную смертность клещиков. Инсектицидная активность остальных соединений была в тех же пределах. З. Н.

75592 П. 2,3-диалкокси-5,6-*n*-диоксантиол-S,S-(O,O-диалкилдитиофосфаты). Бантин (2,3-dialkoxy-5,6-*p*-dioxanethiol S,S-(O,O-dialkyl phosphorodithioates). Buntin George Allen) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2725332, 29.11,55

Новые орган. тиофосфаты общей ф-лы: $(R''O)_2P(S)S— —\overline{CHOCH(RO)CH(RO)OCH} — SP(S)(OR'')_2$ (**I**) предложены в качестве инсектицидов для борьбы с вредителями растений — сосущими и грызущими насекомыми. Соединения могут применяться в виде водн. эмульсий и р-ров в органич. р-рителях в конц-иях 0,0001—10% вместе с различными вспомогательными в-вами (смачиватели, диспергаторы, наполнители и т. п.). Их можно также применять с добавками токсафена, ДДТ, танита, хлордана, ротенона, пиретрума и др. инсектицидов. **I** получаются при р-ции 2,3-диалкокси-5,6-дигалоид-1,4-диоксана с соответствующими эфирами дитиофосфорной к-ты. Получение 2,3-диэтокси-*n*-диоксана (**II**): р-р 157 ч. 2,3-дихлор-*n*-диоксана в 160 ч. сухого толуола и 110 ч. абс. спирта кипятился 30 час., при этом выделялся HCl (газ). Затем толуол и избыток спирта отгонялись в вакууме, а остаток разгонялся. Фракция 100—110°/18 *мм* представляла собой **II**, выход 139 ч. Хлорирование **II**: в р-р 53 ч. **II** в CCl_4 в течение 2 час. при 76—78° и УФ-облучении пропускалось 60,5 ч. Cl_2. Реакционная смесь разгонялась, фракция 75—95°/2,2 *мм* (15 ч.) представляла собой 2,3-диэтоксидихлор-*n*-диоксан (**III**), содержание Cl 28,9%. Получение **I** ($R = R'' — C_2H_5$) (**IV**): к 21 ч. диэтилдитиофосфорной к-ты в 160 ч. C_6H_6 прибавлялось по каплям при 30—40° 8,6 ч. пиридина и

12,5 ч. III. Смесь кипятилась, нагревалась при 80° в течение 4 час., затем охлаждалась, а к ней добавлялось 200 ч. 15%-ного водн. р-ра NaCl для растворения гидрохлорида пиридина. Органич. слой промывали 5%-ным Na_2CO_3 и 15%-ным NaCl и сушили Na_2SO_4. После отгонки р-рителя оставалось 23 ч. IV (красная жидкость). Аналогично I были получены из диметокси-, диизопропокси-, ди-*н*-пропокси-, ди-*н*-бутокси-, диизобутокси-, *бис*-(β-хлорэтокси)- и *бис*-β, β, β,-трихлорэтокси)-*n*-диоксанов. Инсектицидная активность I была следующей (приведены R и R″, смертность двупятнистого клещика от 0,2%-ной эмульсии и процент смертности тли при системном действии): C_2H_5, то же, 100, 90; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 90, 30; C_4H_5, C_2H_5, 90, 60; C_2H_5, C_4H_9, 100, 40; *изо*-C_3H_7, C_4H_9, 90, 80; C_4H_9, то же, 90, 70; C_2H_5, CH_3, 100, 100; C_2H_5, ClC_2H_4, 100, 30; C_2H_5, $Cl_3C_2H_2$, 80, 80. Эмульсия готовилась разбавлением в воде концентрата, содержащего 1 *г* I, 1 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* эмульгатора твин-20. З. Н.

См. также: Инсектициды: фумиганты 76695; обраб. пищевых продуктов 76852; токсикология 22764Бх; механизм действия 21850Бх. Фунгициды: действие на бактерии 22083Бх, 22105Бх, 22261Бх, 22758Бх; консервирование 76491, 76668, 76696; противогрибковый антибиотик 22091Бх. Регуляторы роста: выделение из растений 22241Бх; действие на микроорганизмы 22052Бх; действие на растения 22236—22238Бх, 22240Бх; механизм действия 22246Бх.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА.

75593. **Завод электролитического цинка фирмы «Гудзон». Остин, Мак-Фадден** (The electrolytic zinc plant of the Hudson Bay Mining and Smelting Company, Limited. Austin E., McFadden W. E.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1956, **49**, № 529, 344—359 (англ.)

Подробно описывается технологич. схема произ-ва цинка из полиметаллич. руд, содержащих Cu, Cd, As, Sb, Mg, Mn, Ge, Co и Fe. И. Е.

75594. **Спецификация по металлопокрытиям и обработке поверхности. Промисел** (Digest of government specifications metal coating and surface treatments (other than organic coatings). Promisel N. E.), Plating, 1956, **43**, № 5, 628—631 (англ.)

75595. **Гальванические осадки на резьбовой поверхности. Келлерман, Клейн** (Galvanische Niederschläge an Gewinden. Kellermann R., Klein H.-Ch.), Wekstattstechnik und Maschinenbau, 1956, **46**, № 6, 298—305 (нем.)

Описана модель распределения плотности тока при электроосаждении металла на резьбовую поверхность. Исследовано распределение Cd, Cu, Cr, Ni и Zn-осадков по толщине на резьбовой поверхности методом шлифов. Показано, что угол наклона боковой поверхности нарезки меняется от 0 до 10° в результате осаждения металла, причем с увеличением толщины слоя он увеличивается, особенно для более мелкой нарезки. Описан способ вычисления и измерения изменения размера резьбы в результате нанесения покрытия. З. С.

75596. **Полировка и шлифовка. Келнер** (Polishing and buffing. Kellner H. L.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 117—118, 120, 122, 124, 126, 128, 130, 132, 134 (англ.)

Рассматриваются процессы полировки и шлифовки металлич. поверхностей, материалы полировочных кругов и абразивы, скорость их вращения, абразивные пасты, жидкостная полировка и другие вопросы тонкой механич. отделки поверхности металлов. З. С.

75597. **Обработка поверхности нержавеющей стали. Спенсер** (Surface finishing the stainless steels. Spencer Lester F.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 136, 138, 140, 142—144, 146, 147 (англ.)

Обсуждаются различные типы нержавеющих сталей (аустенитные, ферритные и мартенситные), их свойства и ряд промышленных способов механич. обработки. Рекомендованы условия шлифовки, полировки и глянцовки нержавеющих сталей, в частности, типы абразивов, материал кругов, размер и скорость их вращения и т. п. С. З.

75598. **Абразивы и составы для полировки и шлифовки. Мак-Алир** (Abrasives and compounds for polishing and buffing. McAleer Howard J.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 148, 150, 152, 154—157 (англ.)

Рассматривается материал абразивов, применяемых при полировке (триполи, аморфный и кристаллич. кремнезем, окись Al, крокус, наждак и т. д.), размер зерна, связующие в-ва (сало, стеарин и др.) и жидкие полирующие в-ва. З. С.

75599. **Абразивное обдувание. Стайн** (Abrasive blasting. Stine Victor F.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 157—165 (англ.)

Описана обработка металлич. поверхностей путем обдувания их абразивными материалами сухим и мокрым способом, применяемые при этом методы подачи абразивных материалов и преимущества этого способа обработки. З. С.

75600. **Приготовление основных металлов к нанесению покрытий. Холл** (Preparation of basis metals for plating. Hall Nathaniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 226—234 (англ.)

Описаны способы подготовки поверхности различных металлов и сплавов к нанесению электролитич. покрытий. Приведены условия и режимы предварительной щел. и кислой очистки, обработки различных металлов активированием и поверхностной обработки при покрытии мало- и высокоуглеродистой стали, нержавеющей стали, Zn-литых изделий, Al-сплавов, Pb-Sn-сплавов, Pb-Sb-сплавов, Pb-латуни, Pb-бронзы и др. Обсуждаются особенности обработки различных материалов и указываются причины, могущие вызвать неудачное покрытие. З. С.

75601. **Обезжиривание металлов. Крахирус** (Die Entfettung der Metalle. Krahirus), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 5, 222—229 (нем.)

Описаны различные методы обезжиривания металлов: а) три- и перхлорэтиленом, б) щелочами, в) электролитич. путем. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 44992. Т. Ш.

75602. **Выбор способа обезжиривания. Фишлок** (Degreasing systems and their choice. Fishlock D. J.), Prod. Finish., 1955, **8**, № 9, 50—55 (англ.)

Описаны хим. методы обезжиривания металлич. поверхностей перед электроосаждением и механизм удаления жировых загрязнений в щел. р-рах (сапонификация, эмульсификация и пептизация), а также применяемое при обезжиривании оборудование. Рассматривается способ и механизм процесса электролитич. обезжиривания металлов и обсуждается контроль и оценка качества процесса обезжиривания. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 58739. З. С.

75603. **Регенерация отработанного раствора фтористоводородной кислоты и анализ травильных ванн. Доменикали** (Decapaggio di getti di fusione con

acido fluoridrico e controllo analitico dei bagni relativi. Domenicali Benito), Riv. ingegneria, 1954, **4**, № 7, 769—774 (итал.)

Описан способ приготовления травильного р-ра, содержащего HCl, HF, H_2O и 0,1% замедлителя X_{35}. Ванна для травления футеруется политеном или свинцом. З. С.

75604. Электрополировка титана. Тадзима, Мори (チタンの電解研磨. 田島榮, 森健實), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1954, **22**, № 6, 289—291 (япон.; рез. англ.)

Для электрополировки Ti рекомендуются электролиты состава: (в объемн. ч.): 1) H_3PO_4 (90%) 75—80, HF (50%) 15—25, H_2O 5—10, D_a 50—100 *а/дм²*, напряжение 6 *в*; 2) H_3PO_4 (90%) 45—85, HF (50%) 10—18, CH_3OH 5—40, D_a 50—100 *а/дм²*, напряжение 8—17 *в*; 3) H_3PO_4 (90%) 50—85, HF (50%) 5—13, CH_3COOH 8—38, D_a 50—100 *а/дм²*, напряжение 8—10 *в*; 4) H_3PO_4 (90%) 57—82, HF (50%) 11—19, $(CH_3CO)_2O$ 8—27, D_a 50—100 *а/дм²*, напряжение 20—30 *в*; 5) (вес. %): CrO_3 2—45, HF 3—12, H_2O 43—96, D_a 20—50 *а/дм²*, напряжение 3—7 *в*, т-ра низкая. Может применяться $H_2SO_4 = H_2O = $ HF-электролит. Составы электролитов представлены также на тройных диаграммах. Е. Д.

75605. Особенности анодного поведения стали в электрополировочном электролите при малых плотностях поляризующего тока. Воздвиженский Г. С., Валеев А. Ш., Горбачук Г. А., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 299—301

Исследовался процесс анодного растворения стали 50 и других сталей в электрополировочном электролите, содержащем (в %): H_3PO_4 70, CrO_3 14, H_2O 16, при т-ре 80° и малых *D* (0,1—1,25 *а/дм²*). При анодной поляризации током малой *D* (0,1 *а/дм²*) в течение длительного времени (27 час.) заметных невооруженным глазом изменений поверхности не происходит. Под неизменным поверхностным слоем металла находится тонкий равномерный слой черной рыхлой массы. Примерно такая же картина наблюдается при *D*, не превышающих 0,7 *а/дм²*. При $D_a = 2{,}9$ *а/дм²* начинается выделение газообразного O_2 и темная масса не образуется. Образующаяся под металлич. пленкой черная рыхлая масса состоит в основном из чистого железа с небольшой примесью фосфата. Выход по току увеличивается прямо пропорционально времени поляризации и через 27 час. при $D_a = 0{,}1$ *а/дм²* достигает 200%, что означает усиление саморастворения стали более, чем в 200 раз по сравнению с поляризованным состоянием (отрицательный дифференц-эффект). Предложена гипотеза для объяснения явления разрушения металла в глубине образца без видимого разрушения его поверхностного слоя. П. Щ.

75606. Оксидирование латуни в аммиачных растворах. Дезидерьева И. П., Безсонова Э. М., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 1, 175—178

Исследовалось влияние следующих факторов на качество и скорость образования оксидных пленок на латуни при хим. оксидировании в медно-аммиачных р-рах: конц-ии компонентов ванны, т-ры, времени обработки, изменения состава ванны в процессе оксидирования, состава латуней и способа предварительной подготовки поверхности образцов. Пленки лучшего качества получаются в р-рах, содержащих 60—40 *г/л* NH_3 (25%) и 30—20 *г/л* Cu. Предлагается готовить ванну следующим образом. Углемедная соль $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ (лучше свежеосажденная) вносится небольшими порциями при перемешивании в 25%-ный р-р аммиака из расчета 70 *г* соли на 1 *л* р-ра. Затем конц-ия NH_3 доводится до 60 *г/л* либо улетучиванием NH_3 из открытой ванны, либо разбавлением р-ра. Нерастворившийся осадок (или выпавший при разбавлении р-ра) оставляется на дне ванны. Когда в процессе работы ванны конц-ия компонентов р-ра приближается к указанному нижнему пределу, необходимо корректировать ванну добавлением 25%-ного р-ра NH_3. Т-ра обработки 15—25°, время оксидирования 2—10 мин. Латуни с содержанием 71,2% Cu дают хорошие оксидные пленки в более широких пределах конц-ий р-ра, чем латуни, содержащие 59—62% Cu. Применение электрополировки перед оксидированием улучшает качество пленок. П. Щ.

75607. Окрашивание анодированного алюминия. Стиллер (Coloring anodized aluminum. Stiller Frank P.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, **439—440**, 442—443 (англ.)

Рассматривается влияние различных факторов на качество и оттенок окрашенных анодированных пленок на Al, в частности, состава Al, подготовки его поверхности, условий анодирования (толщины, твердости, пористости анодной пленки, т-ры, *D* и времени анодирования) и условий окрашивания (конц-ии, pH р-ра), а также оборудование, материалы и роль промежуточных операций — промывок. З. С.

75608. Успехи в цветном анодировании. Дарби (Success in color anodizing. Darby Kim), Mod. Metals, 1956, **11**, № 12, 74, 76, 78, 80, 82 (англ.)

Сообщается о быстром росте произ-ва изделий из окрашенного анодированного алюминия и даются некоторые перспективы применения таких изделий. Описан овальный автомат типа «Стевенс» для анодирования с последующим окрашиванием анодной пленки. И. Е.

75609. К гальванотехнике палладия. Тевс (Zur Galvanotechnik des Palladiums. Thews Edmund R.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 7, 193—196 (нем.)

Рассматривается общее развитие техники Pd, физ. свойства и применение Pd, общие свойства Pd-покрытий и способы их осаждения, а также подготовка поверхности к палладированию. З. С.

75610. Золочение. Паркер (Gold plating. Parker Edward A.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 290, 292, 294, 296, 298—302 (англ.)

Описаны условия получения осадков Au разнообразных оттенков (темного, зеленого, белого и т. д.) из цианистых ванн. Л. П.

75611. Серебрение. Промисел (Silver plating. Promisel N. E.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 346, 348—350, 352—353 (англ.)

Обзорная статья. Описаны различные типы ванн. Л. П.

75612. Электроосаждение индия. Грей (Indium plating. Gray Daniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 302—305 (англ.)

Описаны свойства и применение In. In может диффундировать в другие металлы при относительно низкой т-ре, образуя твердое, износостойкое покрытие, имеющее защитные декоративные свойства. In можно осадить из целого ряда ванн. Наибольший интерес представляют четыре. 1. Сульфат In 20 *г/л*, Na_2SO_4 12 *г/л*, pH 2—2,5, т-ра 20°, $D_к$ 2 *а/дм²*, аноды — In + Pt или C, выход по току (ВТ) 30—80%, рассеивающая способность (РС) плохая. 2. Фторборат In 240 *г/л*, H_3BO_3 24—32 *г/л*, NH_4BF_4 42—50 *г/л*, pH ~ 1, т-ра 20—25°, $D_к$ 5—10 *а/дм²*, ВТ 40—75%, РС высокая, аноды In + Pt (или C). 3. Сульфамат In 105,36 *г/л*, сульфамат Na 150 *г/л*, сульфаминовая к-та 26,4 *г/л*, NaCl 45,84 *г/л*, декстроза 8 *г/л*, триэтаноламин 2,19, pH 3,5, $D_к$ до 10 *а/дм²*, оптим. 2 *а/дм²*, ВТ 90%, т-ра 20°, РС очень высокая. 4. $InCl_3$ 15—30 *г/л*, KCN 140—160 *г/л*, KOH 30—40 *г/л*, декст-

рин 30—40 *г/л*, т-ра 20°, $D_к$ 1,5—3 *а/дм*², ВТ ~ 50%, аноды — сталь, РС очень высокая. Л. П.

75613. Сглаживание в растворах блестящего никелирования. Лангфорд (Levelling in bright nickel plating solutions. Langford K. E.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, **9**, № 3, 71—76 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (см. РЖХим, 1956, 58754) изучено влияние сглаживающих добавок на структуру Ni-осадков в р-рах блестящего никелирования и обсуждается механизм действия сглаживающих добавок. Исследовались органич. в-ва циклич. структуры и их алкильные производные. Показано, что Ni-осадки, полученные из электролитов с добавками блескообразующих и сглаживающих в-в, имеют ярко выраженную слоистую структуру и сильный блеск. Дополнительное введение смачивающих добавок не меняет структуры Ni-осадков, несмотря на уменьшение их твердости. Введение $MgSO_4$ в электролит блестящего никелирования со сглаживающими добавками не ухудшает качества Ni-осадков. Аналитически показано наличие в Ni-осадках S, попадающей, по мнению автора, в осадок вследствие включения блескообразующих добавок. Обнаружено наличие азота в Ni-осадках. Отмечается, что для сглаживающего действия органич. молекулы должны иметь определенную хим. структуру и размеры. Нафталиновые соединения, имеющие двойную кольцевую структуру, также оказывают сглаживающее действие. Соединения молекул с прямолинейной цепью не являются сглаживающими в-вами. Высказывается мнение об осаждении сглаживающих добавок на катоде на участках высокой *D*, где происходит обеднение приэлектродного слоя ионами Ni^{2+} и H^+. Благоприятное действие смачивающих добавок на сглаживание Ni-осадков объясняется снижением поверхностного натяжения и улучшением проникновения электролита в микроуглубления катода. Выяснение причин снижения твердости в присутствии смачивающих добавок и наличия азота в Ni-осадках нуждается в дополнительном исследовании. Приводятся методы аналитич. контроля электролитов для определения органич. добавок. З. С.

75614. Никелирование. Прайн (Nickel plating. Prine Walter H.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 321—322, 324—330 (англ.)

Рассматривается роль т-ры, pH, конц-ии р-ра и перемешивания при электроосаждении Ni и приведены условия электроосаждения Ni из различных ванн, дающих Ni определенного качества. Обсуждаются также неполадки, возможные при никелировании, и способы их устранения. З. С.

75615. Никелирование в кислых ваннах риверсивным током. Брук, Яски, Ниварт, Хогланд (De toepassing van PR-plating in zure nikkelbaden. Broek W. H. van den, Jaski C. J., Nievaart M. C. J., Hoogland J. G.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 51, 907—911 (голл.)

Исследована возможность получения блестящих и нехрупких Ni-покрытий при периодич. изменении направления тока. Состав ванны (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 240, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 45, H_3BO_3 30, сахарина 0,5; pH ванны 5,4, т-ра 50—55°. Кривые зависимости степени блеска (Springer, Z. Elektrochem., 1940 **46**, 3) от анодного периода тока в % при $D_к$ = 1 и 6 *а/дм*² показали максимум блеска (~ 5) при 5—15% анодного периода тока. Появление максимума объясняется пассивированием покрытия, почему дальнейшего увеличения блеска не происходит. При обогащении ванны хлоридом наибольший блеск был при содержании 1—2 *г/л* Cl', но одновременно увеличилась хрупкость покрытия. Для получения блестящих Ni-покрытий способ риверсирования тока преимуществ не дал, можно отметить только возможность получения этим способом менее пористых и более тонких покрытий. К. Г.

75616. Твердость электролитического хрома. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Бардин В. В., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 476—478

Исследовалась твердость Cr-осадков, полученных из электролита состава (в *г/л*): CrO_3 250 и SO_4^{2-} – 2,5, при $D_к$ 10—500 *а/дм*² и т-ре 25—85°. Кривая зависимости твердости Cr-осадков от т-ры электролиза для каждой $D_к$ имеет минимум и максимум. С увеличением $D_к$ минимум и максимум сдвигаются в сторону более высоких т-р, причем абс. величина минимума несколько увеличивается, а максимума — уменьшается. Авторы объясняют указанные явления изменением величины зерна и изменением структуры хрома с т-рой. И. Е.

75617. Лужение из кислых электролитов. Матерс (Tin plating from acid baths. Mathers F. C.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 353—357 (англ.)

Обзорная статья. Описано лужение из р-ров $SnSO_4$ (30—100 *г/л*) + H_2SO_4 (30—150 *г/л*) и применяющиеся блескообразователи. Библ. 41 назв. Л. П.

75618. Лужение из щелочных станнатных электролитов. Лоуэнхейм (Tin plating from alkaline stannate baths. Lowenheim Frederick A.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 359—365 (англ.)

Приводятся составы станнатных ванн и режимы работ. Описано влияние компонентов на анодные и катодные выхода по току, проводимость, скорость осаждения. Описана ванна скоростного лужения ($D_к$ до 40 *а/дм*²). Л. П.

75619. Некоторые взгляды на лужение способом погружения. Уэймер, Прайс (Some aspects of tinning by immersion processes. Weimer D. E., Price J. M.), Trans. Inst. Metal Finish., 1953—1954, **30**, 95—108, Discuss. 108—111 (англ.)

Обсуждается контактный способ лужения в щел. и кислых Sn-р-рах, в частности в контакте с Al, и целесообразность этого способа лужения в сочетании с электроосаждением Sn. Рассматривается процесс лужения Al-сплавов простым погружением в щел. станнатные р-ры (предварительная обработка и условия процесса) и удаление из р-ра накапливающейся в процессе щелочи (хим. или анодным растворением Sn). З. С.

75620. Бронзирование. Холл (Bronze plating. Hall Nathaniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood. N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 252, 254 (англ.)

Приводятся составы цианистых р-ров для осаждения Cu-Cd-, Cu-Sn-, Cu-Zn-сплавов и режим процесса. Л. П.

75621. Электроосаждение сплава Sn-Pb. Карлсон, Стрёйк (Lead — tin alloy plating. Carlson A. E., Struyk Clifford), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 317—320 (англ.)

Сплавы Sn-Pb с различным содержанием компонентов осаждаются из ванны, содержащей борфтораты

Содержание в г/л				Содержание в осадке Sn, %
Sn (общ.)	Sn^{2+}	Pb	клей	
5	4	85	0,5	5
7	6	88	0,5	7
10	9	90	0,5	10
15	13	80	1,0	15
25	22	65	1,5	25
40	35	44	3,0	40
50	45	35	4,0	50
60	55	25	5,0	60

этих металлов. Состав ванны при HBF_4 (своб.) 40 *г/л*, H_3BO_3(своб.) 25 *г/л* приведен в таблице.

Аноды — сплав Pb-Sn такого состава, какой должен быть осажден. $D_к$ 3 *а/дм²*, т-ра 30—50°, pH ~0,2, слабое перемешивание (механич.). Аноды помещаются в чехлы из виньона. Добавка 0,5—1 *г/л* резорцинола стабилизирует ванну и способствует уменьшению кол-ва Sn в осадке. Описаны методы приготовления и контроля электролита. Л. П.

75622. **«Электроформовка». Гальванический способ массового изготовления изделий. Паук** («Elektroforming» Ein galvanotechnisches Verfahren für Massenfabrikation. Pauk Willi F.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 5, 201—206 (нем.)

Рассматривается гальванопластич. способ изготовления металлич. изделий, их свойства, стоимость процесса и преимущества по сравнению с другими методами. З. С.

75623. **Снятие металлических покрытий. Холл, Хогабум, Молер** (Stripping metallic coatings. Hall Nathaniel, Hogaboom G B., Jr, Mohler J. B.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 426—428, 430—434 (англ.)

Рассматриваются общие принципы хим. и электрохим. снятия металлич. покрытий с бракованных изделий, обсуждаются условия электрохим. удаления металлич. осадков и приведены составы р-ров для колич. хим. снятия осадков латуни, Cd, Cu, Cr, Au, Pb, Ni, Rh, Ag, Sn, Zn, Sn-Zn, а также окисных и фосфатных пленок с различных подкладок (стали, Cu, Mg, Zn и т. д.). З. С.

75624. **Контроль гальванических ванн в ячейке для покрытия. Халл** (Control of plating baths with plating cells. Hull R. O.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 500—503 (англ.)

Описан способ контроля гальванич. ванн при проведении электролиза в ячейке Халла, в частности, определение загрязнений, органич. и неорганич. добавок, pH, т-ры, *D* и других факторов по изменению качества осадков, и приведены параметры, которые могут контролироваться в процессах осаждения блестящих осадков Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Cd и латуни этим способом. З. С.

75625. **Испытание пористости, сцепляемости и твердости. Прайн** (Testing porosity, adhesion and hardness. Prine Walter H.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 482—485 (англ.)

Описан способ определения пористости различных покрытий, механич. и термич. методы испытания сцепляемости и различные методы определения микро- и макротвердости. З. С.

75626. **Определение осадков. Холл** (Identification of deposits. Hall Nathaniel), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 525—526 (англ.)

Описан способ определения природы металлич. покрытия путем механич. снятия его и обработки р-ром HNO_3 и перечислены признаки для опознавания Au, Al, Cr, Cu, Ni, Sn, Zn, Cd и металлов Pt-группы. С. З.

75627. **Современная гальванотехника. Беннингхофф** (Wo steht die Galvanotechnik heute? Benninghoff Hanns), Techn. Rundschau, 1956, **48**, № 25, 3, 5, 7 (нем.)

Обзор современных гальванич. процессов и конструкций основного и вспомогательного оборудования гальванич. произ-ва. В. Л.

75628. **Обработка растворов для нанесения покрытий посредством активированного угля. Хелбиг** (Activated carbon treatment of plating solutions. Helbig Walter A.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 396—399 (англ.)

Рассматривается процесс очистки р-ров от различных загрязнений обработкой их активированным углем периодич. и непрерывным методом и указываются типы загрязнений, которые могут быть удалены этим способом. З. С.

75629. **Нанесение покрытий на пластики. Наркус** (Plating on plastics. Narcus Harold), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 380—385 (англ.)

Рассматриваются различные способы осаждения металлич. покрытий на поверхность пластмассовых изделий, в частности методы хим. восстановления, распыления и испарения, подготовка поверхности к покрытию и технология процессов осаждения. Обсуждаются также преимущества и недостатки каждого способа и рассматриваются некоторые новые методы покрытия пластмассовых изделий (осаждение из газовой фазы и др.) З. С.

75630. **Существенное в конструкции гальванических подвесок. Белк** (Essentials of plating rack design. Belke William E.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, **24**. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 41—42, 44—46, 48, 50—53 (англ.)

Описан ряд подвесных приспособлений для нанесения электролитич. покрытий на различные детали в зависимости от их формы и размера и способы их расположения в ваннах, а также форма и размер дополнительных анодов, экранов и контактирующих устройств, обеспечивающих получение равномерных и качеств. электролитич. осадков. Приведены данные по оптимальным способам завешивания деталей в различные гальванич. ванны, в частности материал подвесок, и способ контактирования их с деталями, и рассматривается изоляция подвесных приспособлений. З. С.

75631. **О получении хрома электролизом расплавов. Марьон, Андриё** (Sur la préparation du chrome par électrolyse ignée. Marion Suzanne, Andrieux Jean-Lucien), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 25, 2903—2906 (франц.)

Изучены условия электроосаждения Cr из расплавленных солей. Показано, что в атмосфере воздуха из расплавленного $CrF_3 \cdot 4H_2O$, растворенного в криолите, Cr получается чистотой 83—87%. В атмосфере воздуха в эвтектич. смесях NaF с LiF, KF, CaF_2 или MgF_2 можно получить Cr чистотою 94%, но он загрязнен окислами и выход по току $\leqslant$ 20%. В атмосфере аргона осадок, полученный из тех же эвтектик, содержит ~ 96% Cr. Анод — графитовый, катод — Mo. Т-ра электролиза 800—950°. Cr выделяется в виде дендритов. С повышением напряжения на электродах увеличивается размер кристаллов Cr и уменьшается выход по току из-за выделения щел. металла. Снятие поляризационных кривых $I - V$ показало, что Cr выделяется при напряжении 1 *в* а щел. металл 4 *в*. Из смеси 130 *г* $2NaF \cdot 3KF$ + 20 *г* $CrF_3 \cdot 3H_2O$ при 800° и напряжении 3*в* выход по току достигает 42%. Осадок содержит 96,8% Cr и 2,2% Fe. Содержание Fe может быть уменьшено до 0,8% и повышено кол-во Cr до 99,1% путем проведения предварительного электролиза при напряжении < 1 *в*. Отмечается, что чистота полученного Cr определяется чистотой исходных продуктов. В атмосфере азота из эвтектики $2NaF \cdot 3KF$ получается Cr такой же степени чистоты, но выход по току снижается до 30%. З. С.

75632 П. **Сепаратор для электродов в электрических аккумуляторах. Ярдни, Каган** (Scheider für die Elektroden elektrischer Sammler. Yardney Michel

N a t h a n, K a g a n M a r t i n E l i) [Yardney International Corp.]. Пат. ФРГ 902398, 15.09.55

Сепаратор для электродов серебряно-цинковых аккумуляторов состоит по крайней мере из одного слоя поливинилспирта. (I), одного слоя пористого непроводящего материала, напр. бумаги, и слоя целлюлозной пленки. I может применяться в виде простого полимера без поперечных связей между цепями, а также с поперечными связями, которые образуются при прибавлении бифункциональных спиртов, альдегидов или к-т. Слой I расположен ближе к положительному полюсу, а слой из целлюлозно-гидратной пленки ближе к отрицательному электроду. Слой I находится в напряженном состоянии и образует замкнутую оболочку со сварными краями вокруг электрода или, соответственно, электродной группы. Я. М.

75633 П. Электрод для электролиза растворов солей, в особенности для электролиза щелочных солей в ваннах с ртутным катодом с анодами, имеющими прорези. К о н ф о р т о (Elektrode für die Elektrolyse von Salzlösungen, insbesondere mit Aussparungen versehene Anode für die Elektrolyse von alkalischen Salzen in Zellen mit Quecksilberkathode. C o n f o r t o G a e t a n o) [Pintsch Bamag A.-G.] Пат. ФРГ 941482, 12.04.56

Патентуется устройство прорезей в анодах для ванн с ртутным катодом. Прорези прямоугольного профиля выполняются так, что их верхняя ограничительная поверхность имеет наклон для облегчения удаления пузырьков газа. Наклон вверх делается преимущественно в сторону протекания электролита либо в обе стороны от середины анода, а прорези выполняются в любом направлении по отношению к движению электролита. · Г. В.

75634 П. Раствор для полировки стали химическим способом. С а й т о (鉄鋼用化學研磨液. 齋・長男), 三菱電機株式會社, [Мицубиси Дэнки Кабусики Кайся]. Япон. пат. 4407, 19.07.54

Для хим. полировки изделий из углеродистой стали, спец. инструментальной стали, стали с низким содержанием Ni или Cr, марганцовистой и других видов стали применяется водн. р-р H_3PO_4 или H_2SO_4, их смесь или же смесь их солей, в которую добавляется окислитель (напр., $NaNO_3$, KNO_3, HNO_3, H_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) и фториды (HF, HBF_4, CaF_2 и т. д.). Сталь обрабатывается в очень короткое время при т-ре от нормальной до 200°. Малоуглеродистая листовая сталь (0,2% C) и листовая пружинная сталь (0,7% C, закаленная) обрабатываются в течение 5 сек. в р-ре состава (в вес. ч.): H_3PO_4 (уд. в. 1,75) 3, H_2SO_4 (уд. в. 1,8) 2, CaF_2 0,5, $K_2Cr_2O_7$ 1. Т-ра р-ра 160°. Для обработки этой же стали применяется р-р состава (в вес. ч.): $Ca_3(PO_4)_2$, 2, H_2SO_4 (уд. в. 1,8) 3, CaF_2 1, $KMnO_4$ 1. Т-ра р-ра 110°. Время обработки 5 сек. Листовая пружинная сталь (0,7% C, закаленная) полируется в р-ре состава (в вес. ч.): CaF_2 2, $NaNO_3$ 2, Na_2SO_4 5, H_3PO_4 (уд. в. 1,75) 5. Т-ра р-ра 200°. Спец. инструментальная сталь № 2 полируется в течение 10—30 сек. в р-ре состава (в вес. ч.): CaF_2 5, $NaNO_3$ 3, H_2SO_4 (уд. в. 1,8) 5. Т-ра р-ра 150°. Сталь с низким содержанием Ni и Cr-сталь обрабатываются 10—30 сек. в р-ре состава (в вес. ч.): NaF 5, $NaNO_3$ 4, H_2SO_4 (уд. в. 1,8) 5. Т-ра р-ра 170°. HNO_3 и другие окислители ускоряют растворение поверхности стали фосфорной к-той и ее солями и в то же время уменьшают растворение включений ферритов и углублений на поверхности металла. Фториды ускоряют растворение включений мартенсита. Добавление колл. в-в придает вязкость р-ру, а CH_3COOH или другие органич. к-ты образуют растворимые комплексные соли и стабилизируют процесс полировки, однако их добавление в р-р не обязательно. Н. К.

75635 П. Метод травления металлов. М и ч л е р (Method of etching metals. M i c h l e r R o b e r t W.), Пат. США, 2730435, 10.01.56

Патентуется метод травления Fe, Al и его сплавов. Поверхность металлич. пластинки покрывается слоем озокерита и слоем гильсонита, в этом изолирующем слое прорезываются фигуры (буквы или цифры) и вся пластинка погружается в р-р $CuCl_2$, к которому добавлено немного изопропилового спирта. В результате ионного обмена происходит местное травление металла в местах прорезей, где изолирующий слой нарушен. После травления пленка озокерита легко удаляется с пластинки. И. Е.

75636 П. Защита тантала от наводораживания. К р е к е л е р, Ш л е х т (Schutz von Tantal bei Gefährdung durch elektrolytisch an ihm entwickelten Wasserstoff. K r e k e l e r H e i n z, S c h l e c h t H e l m u t) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 895892, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3482 (нем.)]

Защита Ta в аппаратах, построенных в сочетании с неблагородными металлами от угрозы выделения H_2 на нем, производится наложением переменного напряжения на защищаемый Ta и вспомогательный Ta-электрод, помещенный в то же место. З. С.

75637 П. Электрополирование литых цинковых изделий. К и с и, М а ц у м о т о (亜鉛ダイカストの電解研磨法. 岸松平, 松本功), 工業技術院長, [Когйо Гидзюцуинтйо]. Япон. пат. 8707, 29.11.55

Обычные способы электрополирования чистого цинка в р-рах NaOH и H_3PO_4 неприменимы для цинковых отливок. Предлагаемый способ обеспечивает получение ровной и блестящей поверхности литого Zn-сплава, содержащего Al, Si, Mg и др. При анодировании Zn-отливки в смешанном р-ре Na_2S и NaCN в результате выделения кислорода образуется ZnO по р-ции $Zn + O \rightarrow ZnO$... (1), которая из-за присутствия Na_2S переходит в ZnS по р-ции: $ZnO + Na_2S + H_2O \rightarrow ZnS + 2NaOH$... (2), а в присутствии NaCN проходит р-ция $2ZnO + 4NaCN = Na_2Zn(CN)_4 + Na_2ZnO_2$... (3). Таким образом в присутствии только одного Na_2S или же в присутствии Na_2S и лишь небольшого кол-ва NaCN будет иметь место р-ция только по ур-нию (2). Нерастворимый ZnS затвердеет на полированной поверхности и не даст возможности получить блестящую поверхность. В случае избытка NaCN р-ция пойдет по ур-нию (3), ускорит растворение поверхности изделия и сделает ее неровной. Следовательно, для получения блестящей полированной поверхности необходимо обеспечить равновесие р-ций (2) и (3). В начале процесса электрополирования на поверхности изделия образуется пепельно-белый налет, но при установлении постоянных напряжений и силы тока затвердевшая пепельно-белая пленка растворяется и образуется блестящая поверхность. По мере повышения т-ры растворение пленки облегчается. Кстати, эта пленка легко удаляется при погружении изделия в водн. р-ре HCl. Присутствие небольших кол-в Al, Si, Mg и др. в Zn помехой в полировании не является. Поскольку при данном способе получается очень ровная и чистая поверхность, то изделие можно сразу же покрывать другим металлом. Кроющая способность в данном случае оказывается очень высокой. Состав р-ра (в *г/л*): Na_2S 200—500, NaCN 30—150. Т-ра р-ра 40—80°; напряжение 12—25 *в*; *D* 10—40 *а/дм*²; время электролиза 30 сек.— 10 мин. Н. К.

75638 П. Ванна для электроосаждения Sb-покрытий. П р а ж а к, Г о л и н к а (Lázeň pro elektrolytické vylučování antimonových povlaků. P r a ž á k V i l é m, H o l i n k a M i r o s l a v). Чехосл. пат. 84784, 1.11.55

Ванна для электролитич. осаждения Sb-покрытий от-

личается тем, что состоит главным образом из водн. р-ра SbF_3 органич. к-ты (лимонной, винной и т. п.) и NH_4OH. Для тонкозернистых покрытий рекомендуется добавка соли Bi, для блестящих покрытий — добавка тиомочевины (0,05 *г/л*) (отдельно или вместе с солями Bi). Аноды — сплав Sb с 2,5—3% Bi. Пример состава ванны (в *г/л*): SbF_3 130—175, $C_6H_{10}O_8$ (лимонная к-та) 180—220; NH_3 12—15, Bi $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 1,2—2,5; т-ра комнатная, $D_к$ 1—2 *а/дм²*, ВТ ~100%. Покрытие толщиной в 10 μ образуется за 30 мин. при $D_к$ 1 *а/дм²* и 15 мин. при $D_к$ 2 *а/дм²*. И. Е.

75639 П. Аппарат для электрополировки металлических изделий. Грей (Apparatus for electropolishing metallic articles. Gray Alvin N.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2725355, 29.11.55

Аппарат для электрополировки изделий состоит из сосуда с электролитом катода, расположенного горизонтально поперек ванны; приспособления для передвижения электрополируемого изделия через ванну вдоль траектории, параллельной катоду, начиная от входа в ванну и до выхода из нее; приспособления для создания разности потенциалов между изделием и катодом, причем ток течет от изделия к катоду. Непроводящий экран, помещаемый между катодом и изделием, перфорирован в такой степени, что имеет место постепенное возрастание поверхности катода, обращенной к изделию, по мере его продвижения от входной части сосуда к выходной. Я. Л.

75640 П. Способ и аппаратура для электрополировки металлической ленты. Меррей (Methods of and apparatus for electropolishing metallic articles. Murray Guy E.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2725354, 29.11.55

Патентуется способ электрополировки металлич. нитей, которые пропускаются непрерывно через электролитич. ванну. Одновременно через ванну пропускается две плоских металлич. ленты по обе стороны от нити в соответствии с направлением нити, начиная от входа и до выхода из ванны. Ленты постепенно изгибаются и направляются в трубу, в которую включена нить. Между нитью и лентами создается соответствующая разность потенциалов для полировки поверхности нити. Я. Л.

75641 П. Способы и аппаратура для растворения выступов поверхности, электрополировки и пассивации металлической ленты. Стробел (Methods of and apparatus for dissolving surface projections, electropolishing and passivating metallic tapes. Strobel Herman R.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2725352, 29.11.55

Предлагается способ растворения выступов поверхности, а также способ электрополировки и пассивации металлич. ленты, имеющей зазубренные края. Способ заключается в продольном перемещении нитевидного катода вдоль заранее определенной траектории через электролитич. ванну с одновременным перемещением металлич. ленты через ванну по траектории, постепенно приближающейся к траектории катода, начиная от входного конца к выходному концу ванны. Края ленты покрываются электроизоляционным материалом для предотвращения электролитич. воздействия на зазубренные участки поверхности. Между катодом и лентой прилагается разность потенциалов, обеспечивающая электрополировку поверхности ленты в входной части ванны и пассивирование этой поверхности в выходной части. Я. Л.

75642 П. Нанесение гальванических покрытий на Al и его сплавы. Кумагаи (アルミニユウム及其の金の鍍金方法．熊谷隆太郎)[富士工業株式會社，[Фудзи Когё Кабусики Кайси]. Япон. пат. 860, 12.02.55

Полированием поверхности изделия из Al или его сплава удаляется оксидная пленка и получается гладкая поверхность. После этого изделие погружается на короткое время в щел. р-р с целью удаления жира и оставшейся оксидной пленки. После этого изделие помещается в вакуум-камеру, наполненную смешанным р-ром 5—10%-ной HF и ~10% HNO_3, благодаря чему удаляются Al_2O_3 в порах изделия, остаточные газы и щелочь. Состав щел. р-ра: (в *г/л*): Na_2CO_3 10, NaOH 15, т-ра р-ра 70—80°, время обработки изделия в р-ре 5—10 сек. Обработка в вакуум-камере производится при 30°. Перед хромированием на поверхность изделия из Al или его сплава наносится подслойка Cu из ванны: $CuSO_4$ или $Cu(NO_3)_2$ 100 *г*, HNO_3 65 *г*, H_2O 1 *л*. *D* 1—15 *а/дм²*, напряжение 1 *в*, т-ра 20°. Подслойка может быть Ni = Cd. Н. К.

75643 П. Электровыделение марганца. Багли, Каroселла (Electrowinning of manganese and cathodes therefor. Bagley Glen D., Carosella Michael C.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 519280, 6.12.55

Патентуемый метод заключается в электролитич. осаждении металлич. Mn из водн. р-ров Mn и аммонийных солей неорганич. к-т в электролизере с диафрагмой с использованием прокатанных, отожженных и полированных катодов из Ni-сплава состава (в %): Cr ≤ 30, W ≤ 10, Fe ≤ 25, Mo ≤ 20 и остальное Ni (Cr 10—25, W 0,5—10, Fe 4—25, Mo-2—20 и остальное Ni), в последующем удалении катода из электролизера, обработки осажденного металлич. Mn разб. р-ром $Na_2Cr_2O_7$ для предотвращения окисления, снятия осадка с катода, промывки катода для удаления грязи, обезжиривания катода и возвращения его в электролизер. Л. П.

75644 П. Блестящее меднение. Мураками (光澤銅鍍金方法． 村上透) オリジン電氣株式會社, [Оридзин дэнки кабусики кайся]. Япон. пат. 1058, 19.02.55

Патентуется способ блестящего меднения из щел. ванны, содержащей небольшое кол-во H_2SeO_3. Состав электролита: (в *г/л*): CuCN 65, NaCN 80, H_2SeO_3 0,1, HCN свободная 9—11; pH электролита 10,5; т-ра р-ра 30—40°; напряжение 1,3 *в*; *D* = 0,7—2 *а/дм²*. Ток прерывается через каждые 24 сек. Электролит взбылтывается. H_2SeO_3 способствует образованию блеска, а взбалтывание электролита дает ровную поверхность покрытия. Периодич. прерывание тока предупреждает рост кристаллов меди в виде зерен. Н. К.

75645 П. Метод электрорафинирования никеля в электролите сульфатхлоридного типа. Кук, Баркер, Так (Forfarande för elektroraffinering av nickel genom elektrolytisk utfällning ur en elektrolyt av sulfat-kloridtypen. Cook W. J., Barker W. V., Tuck J. H.) [The Mond Nickel. Co. ltd]. Швед. пат. 151053, 9.08.55

Способ электрорафинирования Ni путем осаждения его на катоде в электролите сульфатхлоридного типа, в частности циркулирующем в ячейке, заключается в том, что до того как попасть в анодное пространство электролит обрабатывается для удаления из него Co, а затем используется в качестве католита. Отличительной чертой метода является то, что к этому электролиту добавляется один или несколько конденсатов полиэтиленоксида *m*-метил-*n*-октилфенола с содержанием 8—11 молей оксиэтилена и (или) подобных конденсатов лаурилового спирта, содержащих 4—6 молей оксиэтилена на 1 моль конденсата, с общим кол-вом их между 0.00025 и 0,001 *г/л*. М. Г.

75646 П. Хромирование оцинкованных изделий. Огава Киёнти, Такамисзава Тасуке (亜鉛鍍金物に對するクロームの電着法．小川喜代一,高見澤太助) Япон. пат. 2011, 26.03.55

Данный способ заключается в цинковании изделия из стали или цинкового сплава и хромировании его после оксидирования цинковой поверхности. Оксидиро-

вание изделия проводится в р-ре $CrO_3 + H_2SO_4 + HNO_3$ и бихромата. Получается ровное блестящее износостойкое покрытие. Весь процесс делится на три стадии: I. Изделие из стали или цинкового сплава покрывается цинком любым из существующих способов. Время электролиза более 5 мин. II. С целью оксидирования оцинкованного изделия оно погружается на 10—20 сек. в водн. р-р состава (в *г/л*): CrO_3 70—260, H_2SO_4 1—20 *мл*, HNO_3 1—90 *мл* и бихромат 50—80 *г* ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$). Последние необходимы для предупреждения образования хромовокислого цинка, который может проникнуть в оксидную пленку. III. Хромирование из ванны, содержащей 250—300 *г/г* CrO_3 и H_2SO_4 ($SO_4 : CrO_3 = 1 : 200$). $D = 15$ *а/дм²*. Время электролиза свыше 1 мин. С целью увеличения твердости покрытия и толщины покрытия т-ра р-ра должна поддерживаться в пределах 45—50°. Н. К.

75647 П. Хромирование. Сугахара (クローム鍍金法・菅原善治) Япон. пат. 202, 21.01.55

Патентуется усовершенствованный способ хромирования, обеспечивающий получение твердого покрытия с высокой жаростойкостью, кислотоупорностью и щелочестойкостью. К хромовому электролиту добавляется смешанный р-р HBF_4 и фтористого титана и, кроме того, небольшое кол-во гелидиума. Электролиз проводится при постепенном повышении т-ры электролита. $Ti(BF_4)_2$, образующийся при соединении HBF_4 и фтористого титана, находится в колл. состоянии и выполняет роль стабилизатора. Благодаря его присутствию водород выделяется в сравнительно малом кол-ве и обеспечивается очень низкая зернистость хромового покрытия, а соответственно предупреждается образование пузырьков и трещин на покрытии. Свободная HBF_4 и гелидиум регулируют D и обеспечивают равномерность зерен хрома. Пример хромирования: CrO_3 250 *г*, H_2SO_4 1 *г*, HBF_4 1 *г*, фтористый титан 3 *г*, гелидиум 1 *г*, вода 1000 *мл*. Водн. р-р подогревается до 40—60°, напряжение 6—10 *в*, D 5—7 *а/мм²*, время электролиза от 1 до 10 час. При покрытии ножей достаточно 5—30 мин. Покрытое изделие промывается теплой водой и прокаливается в течение нескольких часов при т-ре 200—230°, после чего постепенно охлаждается. На аноде используется свинцовая пластинка или железная пластинка, покрытая толстым слоем свинца. Расстояние между изделиями на катоде должно быть одинаковым. Способ применим для хромирования деталей машин и инструментов. Н. К.

75648 П. Метод нанесения покрытий и электролит для электроосаждения. Честер (Electroplating method and compositions. Chester Allan E.) [Poor and Co.]. Канад. пат. 509745, 1.02.55

Патентуется способ электролитич. осаждения Zn-Cu-сплава белого цвета из электролита, содержащего щел. р-р цианидов указанных металлов. В электролите на 85—70 Zn приходится 15—30 ч. Cu. Составной частью электролита является дитиокарбамат, который включает одну из групп: $-SC(=S)NH_2$, $-SC(=S)N(CH_3)_2$, $-SC(=S)NHCH_3$. В электролит добавляются также цинковые соли альдоновых к-т, в частности глюконат цинка. И. Е.

75649 П. Способ изготовления прокладочного материала, в основном состоящего из асбестового волокна, для покрытия его металлом электролитическим путем. Холмс (Förfarande för att göra ett tätningsmaterial i huvudsak bestaende av asbestibrer lämplight för astadkommande av en metallbeläggning genom elektrolys. Holmes H. A.), [Turner Brothers Asbestos Co. Ltd], Швед. пат. 151684, 27.09.55

Патентуемый метод получения прокладочного или уплотнительного материала, годного для гальванич. покрытия его металлом, в состав которого в основном входит асбестовое волокно, резина и минер. наполнитель, и состоящего из относительно толстого основного и 2 тонких поверхностных слоев, отличается тем, что к последним добавляется обладающая высокой электропроводностью сажа, которая вводится в грунтовой слой в кол-ве 4—10%, а в поверхностные слои — 8—15%. М. Г.

См. также: Электроосаждение металлов 74515, 74516, 74520, 75340, 77059. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 74514, 74524

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

75650. Новые соединения типа перовскита и смешанные кристаллы в системе $La_2O_3 - In_2O_3 - Y_2O_3$. Падуров, Шустериус (Neue Verbindungen vom Perowskittyp und Mischkristalle im System $La_2O_3 - In_2O_3 - Y_2O_3$. Padurow N. N., Schusterius C.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 10, 292—297 (нем.)

В тройной системе рентгенографически исследовано образование твердых р-ров. Образование соединения $La(In, Y)O_3$, которое относится к решетке типа перовскита, происходит при La_2O_3 (50 мол. %). Это новое псевдокубич., орторомбич. соединение способно растворить в себе до 5—10 мол. % La_2O_3, 5 мол. % In_2O_3 и до 8 мол. % Y_2O_3. Гексагональная решетка La_2O_3 образует твердые р-ры $(In, Y)_2O_3$ (до 25—30 мол. %). Куб., объемноцентрированная решетка $(In, Y)_2O_3$ образует твердые р-ры типа флюорита и растворяет до 5—25 мол. % La_2O_3. См. также РЖХим, 1955, 55737. Б. В.

75651. Структура керамических поверхностей (Влияние поверхностного натяжения). Салманг (Das Gefüge der keramischen Oberfläche (Die Auswirkung der Oberflächenspannung. Salmang H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 9, 251—256 (нем.)

Структура поверхности керамич. изделий исследовалась методом погружения в 2%-ный р-р $KMnO_4$ на 1 сек. Места, обладающие повышенной плотностью, при этом не окрашивались. Подробно рассмотрено образование литьевых пятен, шлиров и нитей. Более плотные места проявляются на внутренней стороне изделий. Это уплотнение внутренней поверхности происходит от влияния поверхностного натяжения (ПН) шликера. Свободно падающая струя литья, шликерная масса и потоки шликера внутри формы немедленно окружаются водяной мембраной. Она возникает в связи с очень большим ПН воды и располагается снаружи шликерной массы с содержанием тончайшей глины. Струи воды с частицами достигают гипсовой формы, вода немедленно впитывается, а тончайшая глина остается снаружи изделия, образуя литьевое пятно. Точно также образуются литьевые шлиры и нити. При снижении ПН воды с помощью тензопола (~1%) с 73 до 28 *дн/см* структурирование шликера, равно как и литейные пятна, полностью исчезает, но керамич. свойства шликера резко ухудшаются. ПН является важной характеристикой шликера. Предыдущее сообщением см. РЖХим, 1954, 38375. Б. В.

75652. Роль поверхностной энергии и смачивания в металло-керамических уплотнениях. Кингери (Role of surface energies and wetting in metal-ceramic sealing. Kingery W. D.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 3, 108—112 (англ.)

Указывается, что поверхностная энергия (ПЭ) оказывает решающее влияние на микроструктуру полифазных систем, на способность материалов спекаться при повышении т-ры, на процессы травления, механич. свойства

тонких нитей и волокон, на теплоты растворения порошков и на ряд других процессов. Особенно важна роль ПЭ при смачивании в твердо-жидкостных системах, напр. в металло керамич. уплотнениях, так как имеется зависимость между ПЭ и смачиваемостью. Уменьшение ПЭ приводит к улучшению смачиваемости. Уменьшения ПЭ можно достигнуть, если вводить в жидкую фазу поверхностноактивные в-ва. Указывается, что у расплавленных металлов ПЭ, выраженная в *эрг/см*^{2}, численно приблизительно равна т-ре плавления по абс. шкале. ПЭ расплавленных окислов составляет $^1/_4$—$^1/_6$ от абс. т. пл. Отмечается, что ПЭ зависит от газовой среды. Так напр., ПЭ твердого Ag равна 1140 *эрг/см*^{2} в среде He и 350 *эрг/см*^{2} в среде воздуха. Зависимость наблюдается и для ПЭ контактов жидкое — твердое. Поэтому газовая среда и ее состав имеют большое значение в технологии изготовления соединений между металлич. и керамич. деталями. С. Т.

75653. **Коэффициент насыщения является единственным надежным критерием для суждения о морозостойкости керамических изделий. Брейер** (Der S-Wert, das einzige, verläßliche Kriterium für die Beurteilung der Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse. Breyer H.), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 11 433—436 (нем.)

Автор оспаривает мнение Мака (РЖХим, 1956, 36652) о неприемлемости метода определения морозостойкости керамич. черепка по коэфф. насыщения (*S*). Предельные кривые для $\sigma_{сж}$ и S Мака и приведенные им примеры, по которым к морозостойким относятся изделия с отношением $_{сж}$: S = 50 : 0,70, 100 : 0,77 и 150 : 0,82, а к неморозостойким — у которых отношение $\sigma_{сж}$: S = = 40 : 0,72, 80 : 0,78, 140 : 0,85, противоречат физ. законам. Определение S по DIN 52103 рекомендуется как единственно надежный и быстрый метод определения морозостойкости, оправдавший себя на практике Немецкого железнодорожного союза в течение последних 25 лет. Д. Ш.

75654. **Германский стандарт DIN 51100. Проект. Методы испытания керамических сырьевых материалов и определения растворимых солей с использованием перколятора.—** (Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Bestimmung der löslichen Salze. (Perkolatorverfahren) Norm.-Entwurf. Februar 1955, DIN 51100.—), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, **88**, № 8, 172—173 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 46524.

75655. **Характеристика реологической зависимости дисперсий водных бентонитов. Барна, Маршалко** (Vizes bentonit diszperziók rheológiai viszonyainak jellemzése. Barna Janos, Marschalkó Béla), Magyar tud. akad. müsz. tud. oszt. közl., 1956, **18**, № 1-4, 297—299 (венг.)

75656. **Исследование физико-химических свойств монтмориллонитовых глин БССР. Сообщение II. Глина месторождения Левая Руба. Маркевич С. В., Литвиненко Э. Е.**, Изв. АН БССР, 1955, № 6, 70—75, (белорусс.) 75—80 (русс.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16793.

75657. **Распространение ванадия в глинах. VI. Нерастворимые ванадаты. VII. Нерастворимые сульфиды. VIII. Комплекс органических соединений. Хаммер** (Occurrences of vanadium in clays. VI — Insoluble vanadates. VII — Insoluble sulfides. VIII — Complex organic compounds. Hammer A. J.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 4, 28—29, № 5, 24—27 (англ.)

VI. Среди нерастворимых ванадатов в глинах найдены: кальциевые ванадаты — пинтатоид ($Ca_2V_2O_7 \cdot 9H_2O$), россит ($CaV_2O_6 \cdot 4H_2O$), паскоит ($Ca_2V_6O_7 \cdot 11H_2O$), α-узбекит ($3RO \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$), β-узбекит ($3RO \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$), в которых R может быть Ca или Mg, фернандинит ($CaO \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5 \cdot 14H_2O$); ванадаты железа — ферванит ($2Fe_2O_3 \cdot 2V_2O_5 \cdot 5H_2O$); ванадаты алюминия — штейнгирит ($Al_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 5H_2O$).

VII, VIII многие исследователи находили V в осадочных горных породах в виде коллоидных сульфидных соединений — тиованадатов, которые с кислыми водами образуют нерастворимые полисульфиды V_2S_4 или V_2S_5. Таким образом можно объяснить присутствие сульфидов V в глинах. Известно наличие V в растениях и животных в виде окрашенных органич. соединений — порфиринов. Разновидности таких порфиринов обнаружены в битуминозных сланцах, известняках, нефти, минер. смолах, фосфоритах и углях. Глинами могут быть легко адсорбированы эти комплексные соединения V из керосина, нефти, чем и пользуются при очистке последних. Этим можно объяснить присутствие этих соединений в глинах. Библ. 19 назв. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 58797. С. Т.

75658. **Изучение технологии обрабатываемости различных японских глин и керамических масс. Исомацу, Такеока** (本邦產諸粘土及び陶磁器坏土の成形能に關する研究．磯松嶺造，竹岡清），同志社工學會誌， Досися когаку кайся, Doshisha Engng Rev., 1956, **6**, № 4, 196—204 (япон.; рез. англ.)

Приводятся результаты изучения технологии обрабатываемости (предел текучести и максим. величина скольжения) различных японских глин и керамич. масс посредством аппаратуры, позволяющей измерять эти свойства в слое глиняной пасты или керамич. массы. Установлено, что керамич. массы с высокой пластичностью (для жаровен, бутылей для к-ты, глазурованных поваренной солью трубопроводов и др.) показывают хорошую обрабатываемость. Массы, изготовленные методом протяжки, характеризуются большой величиной скольжения, что соответствует практич. данным. В образцах масс для винных бутылей значение предела текучести соответствует значению их плотности. Однако в некоторых случаях, напр. для глин Honyama-kibushi и Goizuka-gairome, характеризующихся высокой пластичностью, не получено соответствующих значений по их обрабатываемости. Глины Murakami, содержащие в-во подобное серициту, отличаются хорошей обрабатываемостью, причем последняя возрастает с уменьшением величины зерна серицита. Для глин, содержащих монтмориллонит, величина обрабатываемости в основном определяется пределом текучести. Для бентонита наибольшее значение имеет предел текучести при небольшом содержании воды. При доведении содержания воды в бентоните до минимума можно получить бентонит с максим. длиной скольжения, что обеспечивает рост величины обрабатываемости в несколько раз. Указывается, что каменистые породы Izushi характеризуются значительно большей обрабатываемостью по сравнению с глиной. Рекомендуется увеличить обрабатываемость фарфоровых масс небольшими добавками эффективных глинистых материалов. Г. М.

75659. **О свойствах стекла тройной системы: окись натрия — борный ангидрид — кремнезем. Молчанова О. С.** В сб.: Строение стекла. М.— Л., АН СССР, 141—144

Изучена хим. устойчивость стекла системы $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ и выделены области стекла максим. и миним. устойчивости к HCl, HF и H_2O. Особо исследована область составов, образующих в результате выщелачивания так называемое пористое стекло, образование которого в основном обусловлено возможностью гидратации кремнезема не только по месту обрыва связей O — Na, но и связей B — O — Si. Слой пористого стекла макроскопич. толщины обладает ничтожным защитным действием, и отношение между гидратированным и негидратированным кремнеземом в нем значительно выше, чем в поверхностном слое обычного стек-

ла. В этой тройной системе — три типа стекла: боратное, соликатное и промежуточное. В малокремнеземистых стеклах боратного типа не образуется защитного слоя; кремнезем гидратируется полностью вплоть до растворения. В стеклах силикатного типа, за исключением очень богатых щелочью, образуется обычный защитный слой, в котором степень гидратации относительно мала. Аномальные стекла являются промежуточными, они меняют хим. строение в результате термич. обработки и дают пористый продукт, содержащий значительное кол-во гидратированного кремнезема. Наличие последнего определяет ряд свойств пористого стекла, в частности его сорбционную активность. Процесс образования пористого стекла можно представить как пептизацию кремнезема, осложненную ассоциацией получающихся гидратов. Этот процесс проходит в объемах порядка нескольких молекул. Факт образования пористого стекла не доказывает наличия или отсутствия кристаллитов в стекле. Если микрогетерогенность есть некое эмульсоидное строение стекла, то группа пористых стекол, возможно, и обладает таким строением, хотя их свойства могут быть объяснены и без этого допущения. Н. П.

75660. **Противоречивая природа стекла. Молчанов В. С.** В сб.: Строение стекла. М.— Л., АН СССР, 1955, 300—301

Автор полагает, что правильнее считать стекло образованием двойственным: в нем есть элементы упорядоченно построенные и вместе с тем имеются области неупорядоченного строения. Меньшую плотность, меньшую твердость, отсутствие определенной т-ры плавления, больший запас энергии у кварцевого стекла и т. п. нельзя объяснить, считая стекло совокупностью мелких кристалликов, если не допускать, что между ними есть поверхности раздела. Представления Захариасена об областях, где валентные углы изменяются, а расстояния между ионами увеличены, лучше объясняют отсутствие точки плавления, меньший уд. вес и т. п. Стекло имеет черты кристалличности и черты хаотич. строения. Н. П.

75661. **О координационном принципе расположения ионов в силикатных стеклах. Аппен А. А.** В сб.: Строение стекла М.—Л., АН СССР, 1955, 96—106

Изложены соображения о зависимости свойств стекол от координации катионов. Исследования физ.-хим. свойств стекол, по мнению автора, подтверждают теории, усматривающие наличие в стекле непрерывного кремне-кислородного скелета. Причем, взамен Si в структурную сетку стекла могут становиться ионы Al^{3+}, B^{3+}, вероятно Ti^{4+}, и некоторые другие. Главнейшими структурными факторами, оказывающими решающее влияние на свойства стекла, являются: а) степень связности кремне-кислородного скелета, определяемая отношением числа ионов кислорода к числу ионов кремния; б) координационное состояние катионов. Координация катионов влияет на свойства стекла гораздо сильнее, чем, напр., полиморфные превращения предполагаемых кристаллитов кремнезема. Типичное состояние стекла ближе к неопределенному, чем к определенному хим. соединению кремнезема с другими окислами. Подтверждением этому является, в частности, изменение свойств от состава по закону непрерывных кривых. Автор не согласен с предложением считать стекло микрогетерогенной системой или рассматривать стекло как скопление микрокристаллич. образований, либо сводить сущность строения стекла к понятию о кристаллитах. Неопределенность хим. соединений, аморфность и однородность — три главных качества типичного стекла, а наличие неупорядоченного скелета и координационный принцип расположения ионов (атомов) — две важнейшие характеристики его атомной структуры. Автор признает в принципе возможность существования в стеклах кристаллитов, но считает наименование «кристаллитная теория» неудачным и предлагает современную теорию строения стекла именовать скелетно-координационной теорией. Н. П.

75662. **Об атомной структуре стекла. Белов Н. В.** В сб.: Строение стекла. М.— Л., АН СССР, 1955, 344—350

По данным рентгеноструктурного анализа стекол можно получить представление не о кристаллич. периодах, а о наиболее часто повторяющихся в стекле коротких межатомных расстояниях. Ранее имевшееся утверждение о том, что в работах Н. Н. Валенкова и А. Е. Порай-Кошица установлены линейные размеры кристаллитов (12 А для SiO_2-стекла и 7,5 А для Na_2O-SiO_2 и вообще сложных стекол) и молекулярная природа стекла (кристаллиты α-кристобалита в SiO_2-стекле и они же плюс метасиликаты в сложном стекле) является результатом недоразумения. В действительности рентгеноструктурным методом установлены межатомные расстояния, которые оказались близкими к расстояниям между кремнием и кислородом, кремнием и кремнием, кислородом и кислородом, натрием и кислородом в кристаллич. силикатах. Других данных рентгеноструктурный анализ в отношении стекла не дает. Основой строения стекла является кремнекислородный тетраэдр, общими вершинами связанными с другими, вблизи которого располагаются атомы Na. Близость состава обычных стекол к составам метасиликатов заставляет предполагать, что не менее двух третей общего кол-ва кислорода являются общими вершинами для двух SiO_4-тетраэдров. Основную массу стекла составляют обрывки, более или менее крупные, тех бесконечных (в одном-двух-трех измерениях) анионов из SiO_4-тетраэдров, которые входят в состав кристаллич. фазы, выделяющейся из стекла данного состава при благоприятных для расстекловывания условиях. Расстекловывание облегчается введением минерализаторов, напр. фторидов, которые укорачивают отрезки бесконечных цепочек и сеток и тем самым способствуют их более быстрой взаимной ориентировке в растущем из стекломассы кристалле. Натриево-боросиликатные стекла — единая система как в жидком, так и в твердом состояниях. В этих стеклах нет гетерогенности, которая якобы установлена Е. А. Порай-Кошицем. Выщелачивание водой В-составляющей является результатом извлечения неустойчиво расположенных атомов В и катионов Na. Неустойчивость этих атомов определяется переходом атомов В из тройной координации в четверную, а также промежуточным состоянием атомов В. Н. П.

75663. **Визуально-политермический метод исследования кристаллизации стекло и силикатных систем. Бергман А. Г.** В сб.: Строение стекла. М.— Л., АН СССР, 1955, 245—247

Для физ-хим. анализа расплавленных солевых многокомпонентных систем автор разработал очень быстрый и точный метод определения поверхности кристаллизации, с помощью которого исследовано ∼ 300 диаграмм плавкости. Метод заключается в визуальном наблюдении появления первых кристаллов при охлаждении и энергичном размешивании (с применением затравок от соседних закристаллизованных сплавов), а также в определении при медленном нагревании и энергичном размешивании т-ры исчезновения последних кристаллов. Для наблюдения выделения кристаллов внутренняя часть печи освещается сильным пучком света. Дано описание деталей метода и приведены конкретные примеры применения новой методики к исследованию ряда систем. Н. П.

75664. **Измерение расширения стекла как метод исследования его строения. Стожаров А. И.** В сб.: Строение стекла. М.— Л., АН СССР, 1955, 120—125

Простейшие стекла (B_2O_3, SiO_2) расширяются до т-ры отжига без скачков и изломов. Стекла простых систем характеризуются скачками коэфф. расширения при

т-рах, мало зависящих от состава системы. Стекла систем, не содержащих кремнезема, так же как и силикатные стекла, при нагревании расширяются скачкообразно. Скачки коэфф. расширения у стекла всегда одинаковы, различия заключаются лишь в величине и положении на температурной кривой. В области отжига коэфф. расширения возрастает в несколько раз, иногда в 10—15 раз, в области более низких т-р увеличение коэфф. расширения редко достигает 10%. Установлено, что специфич. изменения свойств стекла, резко проявляющиеся при размягчении, не заканчиваются в области т-р отжига; очень слабые, но совершенно аналогичные явления, повторяются в области значительно более низких т-р в уже твердом стекле. Область отжига не ограничивается участком высоких т-р, о чем свидетельствует смещение нуля термометров и изменение длин точных шкал. Автор полагает, что процесс застывания стекла не только растягивается на широкую область, но и распадается на ряд ступеней. Сперва застывает наиболее тугоплавкая часть стекла, затем в порах образовавшегося стекла застывает следующая часть и т. д., иными словами намечается некоторое расслоение. В особых случаях эта тонкая структура становится видимой (пористые, опалесцирующие стекла). Н. П.

75665. К вопросу об ориентированной структуре стекла. Багдыкьянц Г. О. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 216—218

Стекло, охлажденное от высокой т-ры под напряжением, после достижения комнатной т-ры и снятия нагрузки обладает аномальным остаточным двойным лучепреломлением, отличающимся от двойного лучепреломления, вызываемого закалкой. Для объяснения этого явления ставились дополнительные опыты, в том числе и с натриево-боросиликатными стеклами, которые не подтверждают высказанного предположения об ориентации асимметричных элементов и указывают на наличие химически разнородных областей. Были поставлены опыты по диффракции электронов, аналогичные тем, которые ставятся для исследования ориентации в тонких полимерных пленках в каучуке. Для исследования были взяты стекла, в которых наиболее вероятно можно ожидать образования цепей (стекло № 23, «Нонекс», натриево-боросиликатное). Тонкие стеклянные пленки при незначительном нагревании подвергались растяжению, и с них получены электронограммы, которые не подтверждают ориентации цепей в стеклах. Н. П.

75666. Об электропроводности кварцевого стекла. Прянишников В. П. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 270—272

Электропроводность непрозрачного кварцевого стекла при обычной т-ре составляет 10^{-16} ($^1/_{ом.см}$),а прозрачного $\leqslant 10^{-18}$ ($^1/_{ом.см}$). В прозрачном кварцевом стекле содержалось щел. окислов $\sim$ 0,01%, а в непрозрачном $\sim$ 0,02%. Электропроводность кварцевого стекла с содержанием щелочей до 0,5% в 10^4—10^5 раз выше приведенных значений. Автор установил, что в области 500—600° наблюдаются аномалии, состоящие в резком уменьшении электропроводности, что, возможно, является следствием структурных изменений, происходящих в кварцевом стекле при 550—575°. Н. П.

75667. О стеклообразном состоянии органических полимеров. Сергеев Л. В. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 280—282

Изложены эксперим. данные и соображения автора о стеклообразном состоянии органич. полимеров ввиду того, что этот вопрос представляет большой интерес также и в отношении силикатных стекол. Органич. стекло неизменно получается в тех случаях, когда хим. природа отдельных звеньев и всей полимолекулы в целом допускает образование местной ориентации отдельных звеньев соседних молекул при общей неорганизованности их расположения. Такие условия возникают при достаточной величине диполей элементарных молекул. Диполи затрудняют плотную ориентированную упаковку полимолекул, ведущую к кристаллизации. Н. П.

75668. О диэлектрических свойствах стекла в связи с его строением. Сканави Г. И. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 337—342

В стекле, в отличие от кристалла, отсутствует дальний порядок расположения атомов. Ближний дистанционный порядок в стекле имеется всегда. В сложных стеклах имеется в ряде случаев, кроме того, ближний сортовой порядок, означающий, что средневзвешенные плотности вероятности произвольного расстояния между атомами разных сортов различны. Для суждения о строении стекла важно исследование его диэлектрич. свойств. Электрич. прочность стекла высока (10^6 *в/см*) и мало зависит от состава стекла; она на один-два порядка выше, чем электрич. прочность поликристаллов. Этот факт делает маловероятным предположение о наличии в стекле резко выраженных фаз с различными физ. свойствами. Диэлектрич. проницаемость стекол лежит в сравнительно узких пределах (3—15), пока неизвестны стекла с очень высокой диэлектрич. проницаемостью, какую имеют некоторые монокристаллы или поликристаллич. в-ва. Диэлектрич. проницаемость кристаллов во многом обусловлена структурными особенностями кристаллич. решетки, и исследование этого свойства в стекловидном состоянии помогло бы ответить на вопрос о структуре ближнего порядка стекла. Электропроводность является величиной, которая сравнительно мало связана с внутренней структурой стекла. Электропроводность сильно зависит от малых примесей, и ее изучение для суждения о структуре ближнего порядка может дать весьма мало. Наибольшие результаты по строению стекла может дать изучение, в первую очередь, диэлектрич. потерь. Н. П.

75669. Электропроводность простых борных систем в стеклообразном состоянии. Маркин Б. И. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 264—266

Изучалась электропроводность стекол систем $Me_2O — B_2O_3$, и установлено, что при конц-иях щелочи 1,5—2 *моль/л* молярная электропроводность имеет минимум, наиболее ярко выраженный у калиевоборной системы. При дальнейшем увеличении конц-ии щелочи в 5—6 раз молярная электропроводность увеличивается в сотни тысяч и миллионы раз. Это указывает на какие-то значительные структурные изменения в стекле. Кроме этого, исследовалась электропроводность ряда 3-компонентных борных стекол, в которых присутствуют одновременно два подвижных катиона (два щел. металла, серебра и щел. металла, серебра и таллия). Электропроводность 3-компонентных стекол при замещении в них одного вида катиона другим, при сохранении их суммарной конц-ии, изменяется в первом приближении так же, как она изменяется с конц-ией в 2-компонентных стеклах с одним видом подвижного катиона. Это изменение электропроводности в зависимости от состава в сложных стеклах объясняется, во-видимому, тем, что каждый вид катионов образует в стекле присущую ему структуру. Н. П.

75670. За дальнейшее развитие науки о стекле! Пономарев И. Ф. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 358—359

Соображения о значимости теории строения стекла для практич. целей. Н. П.

75671. Кислородный потенциал стекла. Репа А. Г. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР., 1955, 276—279

См. РЖХим, 1956, 23092.

75672. За комплексный метод исследования природы стекла! Безбородов М. А. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 353—356

75673. О химической устойчивости стекол. Гастев Ю. А. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 187—189

Изложены результаты опытов, из которых следует, что при выщелачивании водой, как и при выщелачивании к-той, защитные свойства поверхностной пленки, состоящей из чистой кремневой к-ты, очень невелики. По мере увеличения содержания в пленке окислов типа MeO ее защитные свойства возрастают до того момента, с которого начинается наряду с выщелачиванием окиси натрия, выщелачивание окислов MeO. Такой ход выщелачивания, одинаковый для стекол, содержащих CaO, MgO, ZnO, Fe_2O_3 и PbO, автор объясняет образованием в стекле простых и двойных силикатов. Н. П.

75674. Применение электронного микроскопа для исследования стекла. Шелюбский В. И. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 219—223

Описаны опыты применения электронного микроскопа для исследования стекла. Для реализации максим. разрешающей способности электронного микроскопа применен метод отделения частиц микрофазы стекла с помощью тонкой кварцевой пленки — отпечатка. При исследовании процесса восстановления свинца в свинцовом стекле, подвергнутом обработке в восстановительном пламени, обнаружена агрегация восстановленного атомарного свинца с размером микрочастиц от 100 до 1000 Å и более. Приведены примеры исследования ликвации и опалесценции, строения травленой поверхности, разрушения стекла водой и полированой поверхности. Н. П.

75675. Структура и свойства органических стекол. Кобеко П. П. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 19—25

При переохлаждении жидкости, переходе ее в стеклообразное состояние как для органич., так и для неорганич. стекол, наблюдаются одни и те же закономерности. Переход аморфного состояния в кристаллич. невозможен из-за малой скорости процесса. Стекло нельзя назвать определенным хим. соединением и соотношение между катионами и анионами в нем может быть совершенно различным. Отдельные компоненты, сплавляясь образуют единую систему, теряя в значительной мере свою индивидуальность. Понятие структурной сетки является неясным, так как трудно представить механизм распада сетки при нагревании и ее обратимую рекомбинацию при охлаждении. Н. П.

75676. О структуре натриево-боросиликатных стекол. Порай-Кошиц Е. А. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 145—161

Описаны опыты по измерению областей неоднородности методом рентгеноструктурного анализа, которые подтверждают гипотезу И. В. Гребенщикова о субмикрогетерогенном строении сложных стекол. Натриевоборосиликатные стекла, способные давать опалесценцию и выщелачиваться с образованием пористых стекол, построены из кремнеземистого скелета, ячейки которого заполнены вторым компонентом; в состав последнего входят борный ангидрид, окись натрия и частично кремнезем, образующие в зависимости от состава и т-ры те или иные хим. соединения. Эти области неоднородности являются причиной рассеяния света вплоть до возникновения сильной опалесценции. Размеры областей диспергированного компонента, оцененные на основании измерения методом малых углов основных каналов пористых продуктов выщелачивания, в которых кремнеземистый скелет сохраняется почти неизменившимся, превышает 300—1000 Å. С повышением т-ры, выше некоторой крит., опалесценция исчезает, вследствие резкого уменьшения размеров каналов кремнеземистого скелета и соответственно возрастания степени дисперсности второго компонента, обладающего при этой т-ре незначительной вязкостью. Стекло продолжает сохранять две независимые структуры, степень дисперсности которых резко возрастает и размеры областей неоднородности уменьшаются до 80—100 Å. Изложены также соображения относительно хим. состава диспергированного в кремнеземистом скелете компонента. Н. П.

75677. Некоторые свойства высокоглиноземистых стекол. Августиник А. И. В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 227—229

Были исследованы высокоглиноземистые стекла с добавками. При этом оказалось, что один и тот же окисел-добавка оказывает различное действие на микротвердость полученных стекол. При добавке CaO к кислым или ZrO_2 к основным стеклам значительно увеличилась поверхностная микротвердость и почти не изменилась микротвердость глубинных слоев. Это явление автор объясняет образованием кристаллитов достаточно устойчивого хим. состава, а поверхностное натяжение содействует ориентированию таких кристаллитов, что и дает соответствующее увеличение микротвердости только поверхностных слоев. Далее изучались спектры отражения указанных стекол, позволившие установить появление связей, определяющих повышенную прочность стекол. На основании этих опытов автор считает целесообразным применение кристаллитной теории строения стекла. Н. П.

75678. Распределение трещин и изменение прочности стекла в зависимости от размеров образца. Грин (Flaw distributions and the variation of glass strength with dimensions of the sample. Greene Charles H.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 2, 66—72 (англ.)

Дан математич. анализ процесса разрушения в зависимости от числа трещин и размера образца. Показано, что разброс значений прочности при испытании стеклянных штабиков зависит от распределения трещин на поверхности образцов. Установлена степенная зависимость между напряжением, вызывающим разрушение образца, и числом трещин на его поверхности. Н. П.

75679. Электронографическое исследование химически неустойчивых стекол. Багдыкьянц Г. О., Стекло и керамика, 1956, № 4, 9—11

Приводятся результаты электронографич. исследования стекол системы $Na_2O - SiO_2$, содержащих от 23 до 50 мол. % Na_2O. Для исключения возможности разрушения препаратов была разработана методика, по которой тщательное измельчение и приготовление мелкодисперсных препаратов производилось в атмосфере, очищ. от углекислого газа и влаги. Установлено, что приготовление мелкодисперсных препаратов стекол системы $Na_2O - SiO_2$ по методике, не учитывающей атмосферного воздействия, ведет к образованию на поверхности стекла кристаллов, не связанных со структурой исходного стекла. При разрушении на воздухе натриево-силикатных стекол нормального состава на их поверхности образуется Na_2CO_3, а при длительном воздействии также $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Г. М.

75680. Железо в стекле. Стевелс (Iron in glass. Stevels J. M.), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, **1**, June, 68—76 (англ.)

Дано описание представлений различных авторов о механизме окрашивания стекла железом неодинаковой степени окисления. Показано, что в объяснении этого явления существует терминологич. путаница, которая является результатом необоснованных теорий и гипотез, применяемых при анализе механизма окрашивания стекла железом. Автор предлагает единый подход к изучению этой важной проблемы в стеклотехнике. Для описания состояния железа в стекле автор предлагает три параметра: структурный параметр — α который приближенно характеризует влияние компонентов решетки на положение иона железа в ней; редукционный параметр — β, который показывает насколько окислено или

восстановлено стекло; электронно-энергетич. параметр — γ определяющий легкость с которой электроны перемещаются внутри среды, состоящей из ионов кислорода. Н. П.

75681. Железо в стекле. Крейдл (Iron in glass. Kreidl N. J.), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, **1**, June, 77—80 (англ.)

Изложение взглядов автора по поводу соображений Стевельса (см. предыдущий реферат). Автор поддерживает предложение Стевельса о введении единой методики при изучении влияния железа на окрашивание стекла. Н. П.

75682. Атомистические представления об адгезии к стеклу. Грувер (Atomistic approach to the adhesion to glass. Gruver Robert M.), Glass. Ind., 1956, **37**, № 2, 77—80, 94, 100—101 (англ.)

Дано изложение взглядов Вейля о механизме адгезии и рассмотрены различные случаи прилипания стекла к металлу, металла к металлу и т. п. Н. П.

75683. Глушеные стекла. Йохман (Trübgläser. Jochmann Fritz), Sprechsaal Keramik. Glas, Email, 1956, **89**, № 9, 204—206 (нем.)

Освещается история глушения стекла. Литературные данные по некоторым глушеным и опаловым стеклам проверены повторными варками стекол соответствующего состава. Исследовались стекла, не содержащие F, H_3PO_4 и $Pb_3(AsO_4)_2$, а также непрозрачные стекла с высоким содержанием SiO_2, известные под названием молочных и опаловых стекол. Молочное стекло имело состав (в вес. %): SiO_2 55—67, Al_2O_3 10—18, CaO 15—35. Стекло указанного состава варилось при 1460°, причем проба нагревалась 5 раз до 1300° и каждый раз охлаждалась, в то же время эффекта глушения не наблюдалось. На основании этих опытов автор приходит к выводу, что необычный состав (пониженное содержание SiO_2, высокое — Al_2O_3 и CaO) еще не может служить доказательством глушения стекла вследствие выделения кристаллов. При повышении содержания Na_2SO_4 в составе тарного стекла было получено глушеное стекло. Эффект глушения в данном случае автор объясняет присутствием неразложившегося сульфата. Опыты по глушению стекол с высоким содержанием глинозема и окиси кальция, стекол щел. и бесщел., подтвердили, что только при содержании F в кол-ве > 2,5% получается глушеное стекло. Приведен состав стекла, заглушенного без введения фторидов (CaF_2 и NaF). А. Б.

75684. Развитие производства стекла в Болгарии. Тодоров (Rozwój przemysłu szklarskiego w Bułgarii. Todorow Iwan), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 4, 98 (польск.)

Предприятия стекольной пром-сти оснащены ванными печами с газовым отоплением, полуавтоматами для произ-ва стеклотары и других штучных изделий, машинами Фурко для вытягивания оконного стекла. Монтируются автоматы для произ-ва стеклотары, электроколб и других изделий. Организовано произ-во архитектурного стекла, которое дешевле керамики. Продукция стекольной пром-сти в настоящее время не только полностью покрывает потребность страны, но и вывозится в другие страны. С. Г.

75685. Продолжительное действие воды на оконное стекло: выветривание средневековых стекол из замка Веолей в Бирмингаме. Ро (The long-continued action of water on windowglass: weathering of the mediaeval glass of Weoley Castle, Birmingham. Raw Frank), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 188, 128T—133T (англ.)

Исследовано оконное стекло, относящееся к 14 веку. Размеры кусков стекла от 2,5 до 4 *мм* и более. Состав стекла (в %): SiO_2 50,07, CaO 19,64, MgO 7,86, Na_2O 3,20, K_2O 12,45, Fe_2O_3 0,81, Al_2O_3 4,84, TiO_2 0,04, MnO 0,97, CuO 0,12. Состав продукта выветривания (в %): SiO_2 53,66, CaO 6,28, MgO 0,54, Na_2O 0,16, K_2O 0,14, Fe_2O_3 1,90, Al_2O_3 11,38, TiO_2 0,18, MnO 0,98, CuO 0,15, PbO 0,59; п. п. п. и высушивании 23,56. Изложены взгляды автора на процесс разрушения стекла. Н. П.

75686. Закаленные очковые стекла устойчивы при ударе. Науман (Gehärtete Brillengläser sind schlag- und fallfest. Naumann H.), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, **9**, № 16, 213 (нем.)

Для рабочих многих профессий, работа которых связана с опасностью поражения глаз осколками, горячей металлич. стружкой и т. д., предлагается использовать в защитных очках закаленные стекла, прочные по отношению к удару и различным сотрясениям. Закалка таких очковых стекол ничем не отличается от обычной технологии закалки стекол для автомобильной пром-сти. А. Б.

75687. Опыты по производству оптического стекла. Пьедад-де-ла-Сьерва (Ensayos de fabricación de vidrio óptico. Piedad de la Cierva), Rev. cienc. apl, 1955, **9**, № 4, 289—301 (исп.)

Изучению подвергались следующие вопросы технологии: а) произ-во огнеупорных горшков для плавки стекол; б) подбор местных сырьевых материалов; в) конструкция печей; г) разработка способа плавки некоторых видов оптич. стекол (ОС). Кратко изложены физ. и термич. свойства и требования пром-сти к качеству ОС. Формовку горшков диам. 500 *мм* производили методом литья в гипсовые формы; сушку — воздухом при 20—25° ($\varphi = 70—80\%$). Предварительный обжиг горшков производили в опечке на 1000°, в течение 36 час., а затем переносили их в стеклоплавильную печь, заполняли исходными материалами и доводили т-ру до 1450°. В качестве сырья использовали местные чистые кварцевые пески, обработанные разб. HCl (к-та), с последующей отмывкой водой до содержания (в %): $Fe_2O_3 < 0,02$, Cr_2O_3, CuO, MnO, NiO, CoO < 0,001; Cl, $SO_4 < 0,1$; в качестве добавок (х. ч.) Na_2CO_3, K_2CO_3, PbO, $BaNO_3$, BaO. После расплавления шихты производили перемешивание стекла в течение 3—4 час. при 8—24 об/мин. мешалки, а затем скорость перемешивания снижали. Процесс плавки и осветления стекла занимал 20—24 часа. После быстрого охлаждения в пределах опасного интервала расстекловывания (800—1000°) горшок с ОС охлаждали в течение 3 суток, разбивали на куски и определяли физ. свойства ОС. Определение дробимости ОС, кол-во пузырей и неравномерности производили по методике Национального бюро стандартов США. В результате опытов были получены удовлетворительные ОС — боросиликатный крон с ($n_D = 1,5148$) и флинт ($n_D = 1,6659$). На основе указанных опытов автор считает возможным перейти к полупромышленному освоению произ-ва ОС в Испании. С. Г.

75688. Применение трахитов в производстве бутылок на вакуумных машинах. Кутателадзе К. С., Демченко В. Д., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1955, № 5, (40), 102—113 (рез. груз.)

Проведены опыты, в результате которых установлена возможность использования трахитов и трахиандезитов месторождений Цхис-Убани, Букис-Цихе и Шемокмеди при произ-ве бутылочного стекла на вакуумных машинах из высокоглиноземистых стекломасс, содержащих до 11% Al_2O_3. Трахиты и трахиандезиты позволяют снизить расход щелочи на 25%, стекло получается с зеленой окраской без применения спец.красителей. Содержание трахитов и трахиандезитов в шихте может быть увеличено при обогащении пород с целью удаления пирита и глинистых компонентов. Н. П.

75689. Алюминатные стекла и их применение в качестве камней в часовой промышленности. Рогожин Ю. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1956, № 36, 112—114

См. РЖХим, 1956, 7462.

75690. Изготовление стеклянных шариков для покрытия отражающих поверхностей. Хартуэйн (For safe driving-reflective glass beads. Hartwein Charles E.), Industr. Gas, 1956, **34**, № 8, 10—11, 24 (англ.)

Описывается технология изготовления мелких стеклянных шариков (СШ), широко применяющихся в красных отражающих линзах ж.-д. вагонов, автомобилей, при изготовлении дорожных указателей и сигналов, для обозначения стартовых дорожек и границ полей аэродромов, для киноэкранов, реклам и т. д. СШ диам. 0,10—2,2 *мм* вклеиваются в спец. матрицы и действуют как отражатели проектируемого на них света. СШ должны быть прозрачными, твердыми, блестящими и иметь сферич. форму. Они изготовляются из высококачественного боя оконного стекла натриево-кальциево-кремнеземистого типа и электроколбочного стекла. Существуют два основных способа произ-ва СШ. По одному из них маленькие частички (Ч) стекла вводятся с помощью форсунки в газо-воздушное пламя, по другому Ч стекла смешиваются с каким-либо в-вом, необходимым для разделения Ч, и смесь нагревается. Основная трудность в произ-ве СШ заключается в необходимости разделения Ч стекла в процессе образования СШ; непосредственно после формования шарики должны быть охлаждены до твердого состояния во избежание прилипания их друг к другу. Методы произ-ва СШ основаны в большинстве случаев на поддержании Ч стекла во взвешенном состоянии в пламени вдуваемого горячего газа. Горячий газ вводится в трубу с огнеупорной футеровкой, а измельченные Ч стекла падают сверху в пламя газо-воздушной смеси или вдуваются со дна трубы. Ч стекла, падающие сверху вниз, попадая в пламенную зону, начинают размягчаться. Затем направление потока стеклянных Ч быстро меняется с помощью регулятора тяги. В результате действия сил поверхностного натяжения Ч превращаются в СШ и движутся к верхней части трубы, откуда отводятся в приемник. Регулированием газо-воздушной смеси, длины и скорости пламени, а также потока Ч стекла и воздуха, добиваются того, что Ч расплавленного стекла выходят из пламени в верхней части трубы в виде затвердевших СШ, которые затем отводятся в приемник. В качестве материала для разделения стеклянных Ч при произ-ве СШ может применяться порошок из угольной сажи, древесного угля, тонкоизмельченного кокса, а также нитрида бора. Смесь Ч стекла и тонкоизмельченной сажи нагревается до необходимой т-ры. Когда Ч стекла достигают т-ры, достаточной для образования сферич. поверхности, они быстро охлаждаются, после чего отделяются от сажи промыванием. А. Б.

75691. Стекло как армирующий материал для пластиков. Алгра (Glas als wapening voor kunststoffen. Algra E. A. H.), Plastica, 1955, **8**, № 12, 637—639 (голл.)

См. предыдущее сообщение РЖХим, 1956, 40297.

75692. Перспективы конструирования и производства стеклометаллических трубок для цветного телевидения. Роз (Structural aspects of metal-glass color television bulbs. Rose Arnold S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 3, 97—104 (англ.)

Круглая трубка для цветного телевидения диам. 533 *мм* изготовляется спаиванием размягченной стеклянной пластины и горлышка воронки с оболочкой из нержавеющей стали. Стальная оболочка формуется механич. обжимкой или выдавливанием на спец. станках. Контроль характеристик термич. расширения составных элементов колбы обеспечивается относительно простым испытанием спая. Особое внимание должно быть обращено на точный контроль механич. напряжений, возникающих в контуре спая стекла с металлом. Анализируются напряжения в стекле, определенные количественно полярископом и измеренные с помощью эталона напряжений. Обсуждается влияние термич. обработки, которой подвергаются отдельные составные элементы трубки, на распределение напряжений при ее испытании на сжатие. Показано, что контроль напряжений в стекле является необходимым для дальнейшего успешного развития произ-ва телевизионных трубок. Описаны свойства круглой трубки из малоуглеродистой стали и свойства 559-*мм* прямоугольной трубки. А. Б.

75693. Процесс разрушения стекол. Шардин (Fracture processes in glass. Schardin H.), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, **1**, June, 81—95 (англ.)

Описаны опыты по изучению процесса разрушения стекла с помощью сверхскоростной киносъемки (~300 000 кадров в 1 сек.). Процесс разрушения изучался при ударе, растяжении и взрыве в центре и по краям стеклянных пластинок. Даны фотографии процесса разрушения в разных условиях. Н. П.

75694. Дополнение к докладу Бухкремера «Электропечи в керамической и стекольной промышленности». Шевен (Aussprache zum Vortrag des Herrn. Dr.-Ing. Buchkremer. Scheven Otto), Techn. Mitt., 1954, **47**, № 2, 68 (нем.)

Описана кольцевая тунельная печь объемом 30 $м^3$ с электрич. обогревом для обжига керамич. изделий при 1060°. Производительность печи 12 *т* в сутки. Характерным для этой конструкции печи является использование отбросного тепла для подогрева воздуха и воды, используемой как отопление и для нагрева форм. Тепло отходящего воздуха используется для предварительного подогрева и сушки изделий. Расход энергии при непродолжительной работе печи составляет ~110 $квт\text{-}ч/м^3$ См. также РЖХим, 1956, 51618. Г. В.

75695. Искусственные драгоценные камни. Кулаков (Man-made gemstones. Kulakow Richard), Wisconsin Engr., 1956, **60**, № 6, 18—20, 54 (англ.)

Приведены данные об истории получения искусств. алмаза, корунда и изумруда и о произ-ве их в США. Указано, что синтетич. алмаз получают при давл. > 100 000 *атм*, т-ре 2500° и длительности процесса ~1 часа. Наибольший искусств. алмаз имеет поперечник ~1,5 *мм*. Одна из фирм производит тонкие рубиновые стержни длиною до 750 *мм*. Синтетич. изумруды производятся в Сан-Франциско в кол-ве ~2000 карат в месяц. Отмечается, что методы произ-ва алмазов и изумрудов сохраняются в строгой тайне. Н. П.

75696. Обзор польских работ по вопросам стекловолокна и задачи ближайшего будущего. Завадский (Przebieg prac nad jedwabiem szklanym w kraju i zamirzenia na najbliższą przyszłość. Zawadzki Antoni), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 4, 89—93 (польск.)

Приводится краткое описание 3 способов произ-ва стекловолокна (СВ): выдуванием волокна сжатым газом (паром), центрифугированием, вытягиванием волокна через фильеры; даны схемы произ-ва по последнему методу. Организовано опытное произ-во стеклянного шелка (СШ) для электротехнич. целей. Разработана методика определения различных свойств СВ и проведена работа по сравнению физ. свойств СВ разных видов. Для электротехнич. целей наиболее пригоден СШ (диаметр волокна 5—6 μ) в виде ткани, тесьмы, оплетки и пр. изготовленных из бесщел. стекла. Приведены состав и сравнительные свойства СВ и СШ СССР, Германии, Англии, Чехословакии, США и опытной продукции Польши. С. Г.

75697. «Застывшие» деформации в стеклянных волокнах. Стерлинг (Frozen strains in glass fibres. Stirling J. F.), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 188, T134—T144 (англ.)

Производились исследования изменений размеров при отжиге стеклянных волокон (СВ), вытянутых и охлаж-

денных под постоянной осевой нагрузкой. При этом была поставлена цель определить, как изменяются радиус и продольное сокращение в зависимости от напряжений, образующихся в СВ в процессе его формования. Изучались СВ из боросиликатного стекла пирекс состава (вес. %): SiO_2 80,5, B_2O_3 12,8, Na_2O 4,2, Al_2O_3 2,0 и из натриево-кальциевого стекла состава: SiO_2 72,2, Na_2O 16,5, CaO 7,5, BaO 1,5, Al_2O_3 1,5. СВ вытягивались в вертикальной электропечи из стеклянных штабиков длиной 10 *см* и диам. ~ 1 *мм* при нагружении от 100 *г* до 4 *кг*; путем выключения тока можно было прекращать процесс вытягивания СВ. Изменение плотности СВ определялось по крит. т-ре его всплывания в смеси бромоформа и ксилола. Отжиг СВ из стекла пирекс производился в течение 4 час. при 575°, а натриево-кальциевого стекла — в течение 2 час. при 500°. Установлено, что изменения линейных размеров СВ при отжиге прямо пропорциональны величине нагрузки на единицу сечения СВ. Анализ полученных кривых дает основание полагать, что если бы СВ вытягивались без нагружения, то продольные и радиальные сокращения были бы точно одинаковыми вследствие равномерного уплотнения стекла, но в процессе вытягивания СВ под определенной нагрузкой происходит его дополнительное поперечное расширение и продольное сокращение, что, по-видимому, является результатом «застывшей» упругой деформации. Для каждого стекла можно вывести по значению «застывшей» упругой деформации величины, аналогичные модулю Юнга и коэфф. Пуассона; для стекла «Пирекс» и натриево-кальциевого эти величины составляют соответственно $1{,}5 \times 10^{11}$ *дн/см²* и 0,40; $4{,}2 \times 10^{11}$ *дн/см²* и 0,24. В зависимости от приложенной нагрузки в процессе вытягивания СВ обнаруживают определенную оптич. активность, пропорциональную этой нагрузке. На основании этого делается вывод, что вытянутые СВ не являются изотропными. Приведены соображения о значении полученных результатов для теории строения стекла. Математич. анализ, основанный на предположении, что стекло, вытянутое в виде волокна, состоит одновременно из ряда упругих и вязкотекучих элементов, дает линейное ур-ние, связывающее изменения длины СВ с приложенными нагрузками. С. И.

75698. Новый процесс плавления стекла путем введения пламени в расплав. Бричард (A new process of glass-melting by introducing flames into the molten glass. Brichard E.), J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 188. T162 — T172 (англ.)

Ванные печи имеют низкий коэфф. использования тепла, что объясняется способом обогрева плавящейся шихты. В конвертерах для получения стали сгорание топлива осуществляется внутри нагреваемого материала, что позволяет увеличить к. п. д. в 17 раз по сравнению с ванной печью. Описана печь, работающая на принципе сгорания топлива внутри расплавляемого материала (варка во взвешенном состоянии). Шихта подается путем пульверизации в поток нагретых газов. Получены удовлетворительные результаты при плавлении промышленного стекла. Печь производительностью 132 *т* в сутки имеет диам. ~ 2 *м*. К. п. д. такой печи ~ 35 %. Получаемое в этом процессе стекло содержит газовые включения, и его необходимо осветлять в отдельном бассейне с независимым отоплением. При плавке стекла т-ра в центре камеры достигала 1600°. Н. П.

75699. Эффективность применения светящегося пламени в стекловаренных печах. Степаненко М. Г., Шелудяков Н. А., Стекло и керамика, 1956, № 4, 5—8

Рассматривается влияние коэфф. пропускания стекломассы на процесс варки стекла, а также зависимость прогрева поверхностных слоев стекломассы в ванных печах от степени свечения (степень черноты) пламени. Приводятся данные по характеристике горения факелов с различной степенью черноты, обусловленной наличием частичек углерода и анализируются методы повышения светимости пламени в условиях работы большинства стекловаренных печей СССР (генераторный газ с Q_p^n < 1500 *ккал/м³*). М. С.

75700. Гомогенизация стекла в ванных печах. Саваи, Тасиро, Такахаси, Табути (Homogenization of glass in a tank furnace. Sawai I., Tashiro M., Takahashi K., Tabuchi K.), Proc. Internat. Comm. Glass, 1954, **1**, June, 96—109 (англ.)

Описаны опыты по моделированию термич. потоков стекломассы в ванной печи. В качестве модельной жидкости применен различно окрашенный глицерин. В результате опытов были установлены изотермич. участки, главные конвекционные потоки и их скорость. С помощью фотографий показано положение потоков окрашенного глицерина в зависимости от скорости выпуска глицерина из рабочей части модели печи. Использован щел. глицерин и определялась конц-ия щелочи в зависимости от времени с начала подачи глицерина в модель. Полученные результаты обработаны математически. Н. П.

75701. Автоматизация стекловаренных печей. Грабось (Automatyzacja wanien szklarskich. Grabos Witold), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 3, 58—61 (польск.)

Описание автоматич. регулирования процесса горения генераторного газа и важнейших регулирующих и измерительных приборов. Е. С.

75702. Определение дефектов в керамике с помощью стереомикроскопа. Шоблик (Fehler-Erkennung an Keramik mit dem Stereomikroskop. Schoblik Alphons), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 9, 203—206 (нем.)

Рассмотрено применение стереомикроскопа для исследования дефектов в глазурях фаянса и фарфора. Указывается на выгодность применения стереомикроскопич. исследований при небольших увеличениях. Исследования особенно удобны тем, что не требуют приготовления тонких шлифов. См. также РЖХим, 1956, 51563. Б. В.

75703. Картотека глазурей. Куре (Eine Glasurkartei. Kure Franz), Keram. Z., 1956, **8**, № 5, 210—214 (нем.)

В виде картотеки описывается порядок систематич. записей по изменению составов глазурей. Состав выражается ф-лой Зегера, данными хим. анализа и рецептурой. В картотеке отмечаются физич. характеристика глазури и т-ра обжига. С. Т.

75704. Кристаллизационная способность фаянсовых глазурей и поведение их при обжиге. Штейнберг Ю. Г., Никулина Л. Н., Стекло и керамика, 1956, № 5, 16—19

Для изучения были взяты две глазури: малоборная стронциевая, применяемая на фаянсовом з-де им. Калинина, и безборная стронциево — литиевая глазурь. Кристаллич. способность определялась путем плавления фритт (до 1300°) до однородного состава стекла с последующей принудительной кристаллизацией при заданной т-ре в течение 3 час. Для опытов брались не штабики фритты, а спрессованные в цилиндрики порошкообразные фритты, просеянные через сито 6400 *отв/см²*. В 1-й серии опытов CaO в малоборной фритте последовательно заменялась эквимолекулярным кол-вом SrO при постоянном содержании MgO (0,9 вес. %) и остальных компонентов, во 2-й серии — сумма SrO + CaO замещалась MgO при сохранении постоянного оптимального соотношения этих окислов. Устанавливается, что в стронциевых малоборных глазурях миним. скорость кристаллизации фритт наблюдается при соотношении SrO : CaO, равном 1,69 : 1. Более высокое содержание во

фритте CaO увеличивает температурный предел кристаллизации. Глазурь с оптимальным соотношением SrO : CaO имеет нормальный блеск и не подвержена в отличие от остальных составов поверхностной кристаллизации при мазутном обжиге. Для безборной стронциево-литиевой фритты миним. скорость кристаллизации наблюдается при соотношении SrO : CaO = 3,6 : 1 по мере увеличения содержания CaO за счет SrO. Помимо выделения псевдоволластонита начинает также выделяться волластонит. С. Т.

75705. О применении автоматических глазуровочных машин в керамической промышленности Северной Америки. Шлегель (Über die Anwendung automatischer Glasiermaschinen in der keramischen Industrie Nordamerikas. Schlegel W.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 5, 157—164 (нем.)

В США во всех отраслях керамич. пром-сти с успехом применяются автоматич. глазуровочные машины. Указывается, что глазуровочные машины, основанные на принципе окунания, встречаются относительно редко. В основном распространены машины, основанные на принципе распыливания, подразделяющиеся на 2 типа: транспортерные и карусельные. Описываются различные типы машин, применяемые для глазурования самых разнообразных керамич. изделий. Г. М.

75706. Исследование заглушенной цирконовой глазури с температурой плавления ПК 010а. Карини (Studio di una vetrina opaca allo zirconio per il cono 010a. Carini Luigi), Ceramica, 1955, **10**, № 7, 46—47 (итал.)

В основу подбора блестящей бессвинцовой заглушенной глазури на основе соединений Zr была принята мол. ф-ла глазури Даниельсона (J. Amer. Ceram. Soc., 1947, 30, № 8, 245—249): 0,3 Na_2O, 0,2 K_2O, 0,1 CaF_2, 0,2 Al_2O_3, 0,6 B_2O_3, 2,2 SiO_2, 0,25 ZrO_2. К этой смеси добавляли ZnO, BaO, CaO от 0,0 до 0,4 *моля*. На этой основе было составлено 15 фритт, к которым в одинаковых кол-вах добавляли 0,05 глины и 0,25 «циркосиль» (мол. ф-ла 0,25 ZrO_2, 0,27 SiO_2). После помола смесей в фарфоровом барабане фритты сплавляли во вращающейся печи с нефтяным отоплением емк. 10 *кг*. Наилучшей кроющей способностью, яркобелым цветом и блеском обладала глазурь следующего состава (в вес. ч.): глины 13, циркосиль 47, фритты 11—68,39; фритты 15—175,98. Состав фритт 11 и 15 (в вес. ч.): полевой шпат 123,8, KNO_3, 17,39, бура 87,35, CaF_2 7,81, B_2O_3 17,57, SiO_2 16,82, кроме того, во фритту 11 добавляли 78,95 вес. ч. $BaCO_3$, а во фритту 15—40,04, $CaCO_3$. Т-ра плавления Zr-глазури ПК 010а (~ 900°). С. Г.

75707. Действие Na-Ti-силикатов на фаянсовые и декоративные глазури. Ленк (Wirkung von Na-Ti-Silikaten in Steingut-und Kunst-Glasuren. Lenk Siegfried), Keram. Z., 1956, 8, № 4, 152—154 (нем.)

Приводятся составы прозрачных, кроющих блестящих и матовых, а также окрашенных глазурей на т-ру 950—1100° с применением Na = Ti-силикатных фритт. Фритты плавятся в ваннах или лучше во вращающихся печах и сливаются для грануляции в чан с проточной водой. Фритта может быть окрашена от разных степеней окисления Ti в коричневые тона. Эта окраска пропадает при вторичном обжиге. Замутненность фритты свидетельствует о недостаточной ее выдержке при плавлении. Na = Ti-силикатные фритты снижают растворимость Pb в глазурях, и в связи с их большей легкоплавкостью позволяют сократить содержание Pb и B в глазурях. Глазури с Na = Ti-силикатными фриттами обладают следующими преимуществами: 1) они более стойки после обжига и не обнаруживают выцветов солей, благодаря сокращению содержания в глазурях щелочей и Pb; 2) интервал обжига длиннее, чем у обычных глазурей; 3) эти глазури не дают потеков вследствие большого интервала между т-рами размягчения и оплавления; 4) глазури обладают большой твердостью; 5) глазури, обладающие меньшим уд. вес., наносятся на изделие более тонким слоем; 6) они не обнаруживают явления пережога. Глухие глазури обладают чистым белым цветом и большой кроющей способностью. С. Т.

75708. Наблюдения над низкой растворимостью фаянсовых глазурей. Гилл, Рой (Observations on low solubility earthenware glazes. Gill B. S., Roy H. N.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1955, **14**, № 4, 189—202 (англ.)

На двух сериях масс с содержанием талька и без него опробывались две серии в 15 и 18 образцов легкоплавких свинцовых глазурей. Многие составы показали значительно меньшую растворимость против нормальных глазурей. С. Т.

75709. Опыты по снижению растворимости свинца в керамических глазурях и фриттах. Ленк (Experiments for lowering the lead solubility in ceramic glazes and frits. Lenk Siegfried), Interceram, 1955, № 4, 20—21 (англ.)

Растворимость Pb в богатых PbO стеклах обязана слабой связи Pb с SiO_2. Для уменьшения растворимости рекомендуется применение 3-компонентной системы, в которой 3-й компонент представляет стекло, способное к соединению с Pb. В качестве такого стекла бралась известная фритта V 26, состоящая из Na-титанового силиката. Она вводилась в шихту глазури в кол-ве 12,1—20% и при добавлении каолина (6,55—7,2) до 8,55—9,4%. Таким образом, построенные глазури имели т-ру плавления выше на 10—30°, растворимость же стекла понижалась. С. Т.

75710. Технология подбора красок для декорирования изделий. I, II. Коултер (How color technology will help sell your ware. Part. I. How to select and prepare underglaze colors. Part. II. Coulter William G.), Ceramic Ind., 1954, **62**, № 4, 168—169, 171, 201; № 5, 80—80, 101, (англ.)

Обзорная статья о приготовлении подглазурных красок с краткой характеристикой пигментов для получения желтых, оранжевых, красно-розовых, коричневых и синих окрасок. Кратко описывается также гамма цирконованадиевых подглазурных красок. С. Т

75711. Основы получения блестящего и матового золота. Сыска (Zasady produkcji złota błyszczącego i matowego. Syska Zbigniew), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 3, 79—83 (польск.)

Приведена рецептура приготовления разных видов препаратов керамич. Au, Ag, Pt (по известным литературным данным Зингера, Будникова, Пукаля, Гехта и др.) Е. С.

75712. Налеты на матовой позолоте и повреждение декоративной раскраски при хранении фарфора во влажных помещениях. Сыска (Naloty na złocie matowym i niszczenie dekoracji z powodu magazynowania w wilgotnych pomieszczeniach. Syska Zbigniew), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 4, 109—110 (польск.)

При длительном хранении во влажном помещении завернутого в бумагу фарфора, особенно декорированного матовой позолотой, на последней появляется радужный блеск, как будто налет. Исследования показали, что причиной повреждений декоративной раскраски является в основном воздействие на керамич. краски H_2SO_4, содержащейся в оберточной бумаге, в кол-ве от 0,04 до 0,10%. Происхождение к-ты — плохая отмывка в процессе произ-ва целлюлозы, содержащейся в бумаге. Другими причинами появления налетов на раскраске могут быть: действие органич. к-т, которые образуются при гниении упаковочной древесной стружки или электролитич. действие токов между частицами металлов, присутствующих в декоративной раскраске фарфора. Для борьбы с порчей декорированного фарфора следует

хранить его только в сухих складах и без бумажной или древесно-стружечной упаковки. С. Г.

75713. **Строение эмалей и их свойства. Азаров К. П.** В сб.: Строение стекла. М.-Л., АН СССР, 1955, 273—275

Рассмотрено строение эмалей, содержащих борный ангидрид, а также различные поверхностноактивные добавки. Изложив вопросы смачивания и вопросы кислотности — основности силикатных расплавов, автор приходит к заключению, что с эксперим. данными наиболее согласуется скелетно-координационная, а не кристаллитная теория. Н. П.

75714. **Применение фонолита для приготовления эмалей. Варка** (Použití fonolitu k přípravě smaltů, Varka J.), Chem. prûmysl, 1956, **6**, № 3, 119—120 (чеш.; рез. русс., англ.)

Исследовалась возможность использования фонолита для приготовления грунтовой эмали в качестве заменителя полевого шпата. Было доказано, что фенолитом можно пользоваться как добавкой при помоле. Удалось получить грунтовую эмаль, обладающую удовлетворительными свойствами при однократном помоле. И. М.

75715. **Зависимость вязкости стекловидных эмалей от их состава. И Динь-бо, Мейчин, Андрюс** (Relation of composition to viscosity of enamel glasses. Yee Tin Boo, Machin J. S., Andrews A. I.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 10, 378—382 (англ.)

Цель данного исследования — установить влияние отдельных компонентов, а также смешения твердых и мягких фритт, на вязкость эмалей. Образцы шихт приготовлялись из технич. материалов, которые сплавлялись в тиглях в газовых печах. Изучалось влияние следующих компонентов на вязкость эмалей: CaF_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, MnO_2, TiO_2, $NiSO_4$ и $FeSO_4$. CaF_2 является наиболее эффективным реагентом для изменения вязкости эмали; первые небольшие добавки CaF_2 сильно понижают вязкость, дальнейшие добавки менее эффективны, а кол-ва $> 11\%$ (по весу) могут привести к образованию порока в виде кристаллич. фазы. Небольшие кол-ва Fe_2O_3 значительно понижают вязкость эмалей при обычных т-рах отжига, но большие кол-ва оказывают менее эффективное действие. Композиции из мягких и твердых фритт имеют средние значения вязкости пропорционально содержанию каждой из этих фритт. Красители Co_3O_4, NiO и MnO_2 в обычно применяемых кол-вах оказывают небольшое, но заметное влияние на вязкость эмалевых фритт. В кол-вах до 11% TiO_2 снижает в максим. степени вязкость эмалей; дальнейшая добавка TiO_2 приводит к образованию кристаллич. фазы. С. И.

75716. **Производство фарфоровидных эмалей. Мак-Интайр** (Porcelain enamel manufacturing processes. McIntyre G. H.), Industr. Finish. (Engl.), 1956, 9, № 94, 492—495 (англ.)

Даются общие сведения о свойствах и произ-ве эмалей. Приводятся типовые составы, кратко описаны составление шихт, варка, помол, способы нанесения и обжига эмалей. М. С.

75717. **Эмаль, как строительный элемент. Фильхабер** (Email als Bauelement. Vielhaber Louis), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, **7**, № 4, 120—122 (нем.; рез. англ., франц.)

В строительстве применяются стальные эмалированные плиты, покрытые с обратной стороны различными изоляционными материалами. Облицовка кирпичной кладки эмалированными пластинами теперь не применяется. М. С.

75718. **Пять лет деятельности Керамической исследовательской ассоциации [Израиля]. Вышинский** (Activtities of the ceramics research association.— five years. Wişhinski E.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 5—6 (иврит; рез. англ.)

75719. **Отчет о поездке в США для ознакомления с керамической промышленностью. Апрель — ноябрь 1954 г. Унгар** (Report on a study trip to the USA in the field of ceramics. April — November, 1954. Unger J.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 8—15 (иврит.; рез. англ.)

Освещается произ-во огнеупоров, канализационных труб, санитарного фарфора, фарфоровых изоляторов, посуды, кафеля для полов и стен. М. С.

75720. **Керамика в промышленности настоящего и будущего. Смок, Кёниг** (Ceramics in industry — present and future. Smoke E. J., Koenig J. H.), Ceramic Ind., 1956, **66**, № 4, 147—150 (англ.)

Обзор свойств некоторых видов керамики (окисной и керамич. покрытий).

75721. **Силикатная керамика Анатолии и Среднего Востока. Кифер** (Les ceramiques siliceuses d'Anatolie et du Moyen Orient. Kiefer Ch.), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 30, 3—24 (франц., рез. англ., нем.)

После изучения анатолийской керамики с помощью различных аналитич. методов хим. анализа, электроскопич., дилатометрич., термовесового, дифференциального, разработан новый способ, позволяющий характеризовать и легко дифференцировать сходные продукты. Этот метод состоит в проведении наблюдений над черепком до его расплавления и изучения аномалии расширения и усадок при т-рах более высоких, чем т-ры начала плавления. С. Т.

75722. **Методы лабораторного изучения горных пород, применяемых в керамике. Изучение с помощью рентгеновских лучей.**— (Méthodes d'étude au laboratoire des roches utilisées en céramique. Examen à l'aide des rayons X.—), Ind. céram., 1956, № 474, 71—77 (франц.)

На примере определения монтморилонита и др. глинистых материалов и их смесей показывается возможность с помощью рентгеновских лучей не только определять природу первичных материалов, но и следы их загрязнений. В равной степени возможно и определение компонентов обожженных керамич. изделий. Анализируя образцы этих изделий в различные температурные периоды обжига, можно проследить различные этапы образования черепка. С. Т.

75723. **Сырье для керамической промышленности в Израиле и методы его обогащения. Радаи** (Raw materials for the ceramics industry in Israel, and methods for their recovery. Radai H.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 31—32 (иврит.; рез. англ.)

75724. **Заметки о разрушении керамических материалов при повышенных температурах под действием ударных нагрузок. Кингери, Паппис** (Note on failure of ceramic materials at elevated temperatures under impact loading. Kingery W. D., Pappis J.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 2, 64—66 (англ.)

Описывается методика определения прочности керамич. материалов при высоких т-рах под действием ударных нагрузок, создаваемых маятниковым прибором. Определены прочности при ударных нагрузках (ПУН) образцов из MgO (до 1400°), Al_2O_3 (до 1600°), обычного и стекла пирекс (до 600 и 800° соответственно) и полуфарфоровой массы (до 1200°). ПУН имеет размерность *кгм* и выражается в виде энергии маятника, вызывающей разрушение образца. Установлено, что ПУН у образцов из MgO выше в среде сухого воздуха и ниже при испытаниях в среде влажного воздуха. При повышении т-ры ПУН медленно уменьшается. ПУН образцов из Al_2O_3 по мере повышения т-ры довольно резко снижается в интервале т-р 800—1000°, но остается выше, чем ПУН образцов из MgO. ПУН стекол мало изменяется в температурном интервале 0—500° и при повышении т-ры выше 500° возрастает. Также изменяются значения ПУН и у образцов из полуфарфора. Повышение ПУН

начинается у этого материала с 1000°. Значение ПУН для испытанных керамич. материалов лежит в пределах от 0,004 *кгм* (MgO при 1400°) до 0,012 *кгм* (Al_2O_3 при 0° пирекс при 800° и др). С. Т.

75725. Отливка изделий из щелочных шликеров. Часть I. Приготовление шликера. Вильямсон (Casting from alkaline slips. Part I. Preparing the slip. Williamson W. O.), Clay Prod. J. Australia, 1956, **23**, № 4, 9—11, 13 (англ.)

Дан ряд практич. рекомендаций по литью керамич. изделий с применением щел. шликеров. В качестве электролитов обычно применяют растворимое стекло (РС) или Na_2CO_3. Свойства шликеров изменяются в зависимости от модуля РС, который колеблется в пределах от $Na_2O \cdot SiO_2$ до $Na_2O \cdot 4SiO_2$. Текучесть шликера зависит от кол-ва SiO_2, находящегося в РС; состав РС должен изменяться в зависимости от степени пластичности глины. В массы, содержащие большое кол-во пластичной глины, следует вводить РС Na_2O ($2SiO_2$—$3SiO_2$), а в тонкие массы $Na_2O \cdot 4SiO_2$. Для борьбы с внезапным загустеванием шликеров частично заменяют РС $(NaPO_3)_6$ или $Na_4P_2O_7$, однако введение большого кол-ва фосфатов вызывает быстрый износ гипсовых форм. При наличии в составе глин гипса, $MgSO_4$, алунита и др. примесей получение жидкотекучего шликера становится затруднительным; в некоторых случаях этот недостаток устраняют введением $BaCO_3$, который способствует осаждению солей из р-ра. В. З.

75726. Приготовление керамических литейных масс с подогретой водой. Рольке (Aufbereitung keramischer Gießmassen mit erwärmtem Wasser. Rolke Heinz), Silikattechnik, 1956, **7**, № 4, 149 (нем.; рез. англ., русс.)

В лабор. условиях исследована зависимость между т-рой воды, используемой в мешалке для роспуска глины, высушенной до постоянного веса, и временем, необходимым для этой операции. Установлено что при использовании воды с т-рой 30—40° время роспуска глины сокращается на 1/4 времени, потребного при холодной воде. Дальнейшее повышение т-ры не приводит к сокращению времени для подготовки глины. Г. М.

75727. Применение торфяной вытяжки на жидком стекле как пептизатора для шликера. Иосевич А. И., Куколев Г. В., Петров Г. В. (Zastosowanie wyciągu torfowego na szkle wodnym jako peptyzatora dla leiwa. Josewicz A. J., Kukolew G. W., Pietrow G. W.), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 5, 147—148 (польск) Перевод. См. РЖХим, 1955, 49560.

75728. Метод повышения прочности сырца керамических изделий из непластичных материалов. Майер А. А., Огнеупоры, 1956, № 3, 139—140

Предложен способ повышения прочности изделий из чистых окислов металлов в высушенном состоянии, литых из водн. шликера путем введения в шликер водорастворимых органич. в-в, способных полимеризоваться при высушивании сырца. Особенно хорошие результаты дает добавка 5% (от объема дисперсионной среды шликера) мочевиноформальдегидной смолы, которая не изменяет литейных свойств шликера. Вынутые из форм изделия для полимеризации смолы нагреваются в течение 1 часа при т-ре ~100°. В результате прочность их при изгибе повышается, в случае тонкомолотого обожженного технич. глинозема, до 30 *кг/см²*, что в 10—20 раз превышает прочность сухих и в 3—4 раза влажных необожженных изделий, изготовленных без добавки. Сырец может подвергаться механич. обработке без предварительного обжига. Вместо смолы можно добавлять поливиниловый спирт, который, однако, повышает прочность несколько менее, а при вакуумировании вызывает вспенивание шликера. Это явление может быть устранено добавкой ~5% этилового спирта. В. З.

75729. Спекание глинозема с добавками талька и двуокиси титана и свойства спекшегося черепка. Булавин И. А. Захаров И. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 21, 86—88

Исследовано влияние талька и TiO_2 при их совместном введения в технич. глинозем марки $Г_0$, предварительно обожженный при 1450°, до т-ры спекания и свойства полученного черепка. Помол глинозема производили корундовыми шарами в гумированной мельнице в течение 100 час. Онотский тальк имел размеры частиц 2—3 μ. TiO_2 марки В использовали без предварительной обработки. Смесь талька и TiO_2 составляли в соотношениях, отвечающих минимумам по кривой плавкости системы тальк — TiO_2 (25 и 55 вес. % TiO_2). Из массы, смешанной в виде шликера и подсушенной до влажности 7—8%, прессовали образцы диам. 15 *мм*, высотой 15—20 *мм* под давл. 300 *кг/см²*. Обжиг до 1450° производили в силитовой печи, а свыше 1450°— в печи с керосиновым отоплением. Установлено, что при содержании 95% глинозема и введении добавки 2,25—3,75% талька и 2,75—1,25% TiO_2 может быть достигнуто спекание массы при относительно низкой т-ре 1400—1450°. При этом $\sigma_{изг.}$ материалов составляет 1620—2400 *кг/см²*, $\sigma_{ст.}$ 5500—6000 *кг/см²*, пробивное напряжение (эффективное) 18—22 *кв/мм*, диэлектрич. постоянная при 1 *мгц* 8—12, $tg\,\sigma$ при 1 *мгц* (18—30) 10^{-4}. Материалы могут быть использованы для произ-ва свечных изоляторов. Г. М.

75730. Слюда и слюдяные изделия. Либшер (Glimmer und Glimmererzeugnisse. Liebscher F.), Elektrotechn. Z., 1955, **B7**, № 10, 359—369 (нем.)

Описываются свойства и применение слюды в пром-сти. Отмечается, что, несмотря на все большее внедрение в электротехнику искусств. материалов, слюда сохраняет свое значение. С. Т.

75731. Изучение временного хода поляризации и деполяризации в керамике. Бондаренко С. И., Уч. зап. Ростовск. н/Д. ун-та, 1955, **32**, № 4, 191—202

Исследованы смеси стронциево-бариевых титанатов в пределах —60 до +300. Процентное содержание стронция в титанате: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40%. С помощью специально сконструированного осциллографа записывались на кинопленку процессы разрядки на активное сопротивление конденсаторов с исследуемыми диэлектриками. Строились зависимости приложенного к образцу напряжения V и $\ln V_0/V$ от времени. Кривые показывают, что при т-рах, равных и меньших т-ры Кюри (T_K), обнаруживаются быстро действующая и медленно действующая поляризации; последняя связана с наличием спонтанной поляризации. При т-рах, больших T_K, спонтанная поляризация исчезает. При т-рах, много больших T_K проявляется ионнотепловая поляризация. Прибавление титаната стронция сдвигает T_K смеси в сторону низких т-р и уменьшает диэлектрич. проницаемость. Это обусловлено «разрыхлением» решетки примесями титаната стронция. Исследована зависимость тангенса угла диэлектрич. потерь ($tg\,\delta$) от конц-ии титаната стронция в титанате бария и от т-ры. Обнаружен максимум $tg\,\delta$ при т-рах, много больших T_K, обусловленный увеличением «дрейфа» зарядов с увеличением т-ры. А. В.

75732. Влияние влажности на диэлектрические свойства керамики из титаната бария. Марутанэ, Утино (チタン酸バリウム擁器の誘電的性質に及ぼす濕度の影響. 丸竹正一, 内野小次郎), 小林理學研究所報告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayasi Inst. Phys. Res., 1955, **5**, № 2, 108—110 (япон.; рез. англ.)

Измерялись диэлектрич. постоянные, диэлектрич. потери и электропроводность керамики из $BaTiO_3$ при различной влажности. Найдено, что влажность мало влияет на свойства образцов с плотностью > 5,5 (пористость

10%), и что они пригодны для работы на звуковых частотах. М. С.

75733. **Работы по изготовлению керамических диэлектриков для высокочастотной техники. Бадян** (Prace nad przygotowaniem dielektroyków ceramisznych dla potrzeb techniki wielkiej częstotliwósci. Badian L.), Prace Przemysł. inst. telekomun., 1956, **6**, № 17-18, 15—28 (польск.; рез. русс., англ., франц.).

Обзор исследований диэлектриков для ВЧ-изоляторов и конденсаторов в Польше. С. Г.

75734. **Свойства и применение диэлектриков из титаната бария. Леннарц** (Eigenschaften und Anwendungen barium-titanathaltiger Dielektriken. Lennartz Herbert), Funk und Ton, 1954, **8**, № 10, 537—548 (нем.)

Обзор эксперим. и теоретич. работ по диэлектрич. свойствам титаната бария и смешанных с ним диэлектриков. Описаны способы их изготовления, отмечена большая усадка при обжиге (до 50%). Приведены: температурные зависимости диэлектрич. проницаемости (ДП) титанатобариевой керамики в слабых полях (< 10 *в/см*) в пределах от — 80 до + 200°; ДП достигает 10 000 при 120°; зависимость ДП различных смешанных диэлектриков из титаната бария и титаната стронция. Отмечена нелинейность ДП от напряженности электрич. поля, обусловленная доменным строением материала. Тангенс угла диэлектрич. потерь ($\text{tg}\,\delta$) у титанатобариевой керамики достигает $100 \cdot 10^{-4}$, частота релаксации > 100 *Мгц*. Отмечено старение материала: ДП за первую неделю уменьшается, следуя логарифмич. закону, на 10—20%. Приведена температурная зависимость ДП и $\text{tg}\,\delta$ «свежих» и «старых» образцов. Пьезоэлектрич. свойства достигаются остыванием материала от т-ры Кюри в поле напряженности нескольких 1000 *в/мм*. Сегнетоэлектрич. и пьезоэлектрич. свойства в работе объясняются особенностью кристаллич. и мол. строений решетки титаната бария, имеющего при т-рах, меньших т-ры Кюри, решетку типа «перовскит». Отмечены 3 направления развития применений титанатобариевых диэлектриков: 1) изготовление конденсаторных масс; 2) изготовление электромеханич. преобразователей; 3) применение в диэлектрич. усилителях, модуляторах и т. п. В конденсаторах с титанатобариевыми диэлектриками $\text{tg}\,\delta$ сохраняет порядок $100 \cdot 10^{-4}$, сопротивление изоляции 10^9 *ом*, пробивная прочность лежит > 20 *кв/см*. Высокая ДП требует спец. мер предотвращения возникновения тлеющего разряда в конденсаторах из данных материалов. Допускаемая поверхностная плотность энергии в преобразователе из титаната бария ~3 *вт/см*^{2}. Приведены принципиальные схемы диэлектрич. усилителя и модулятора на высоких частотах. Библ. 45 назв. А. В.

75735. **Массы для керамических конденсаторов. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л.**, Тр. Н.-и физ.-матем. ин-та Ростовск.-н-Дону ун-та, 1955, **27**, № 6, 63—66

Изложены результаты исследования смесей на основе 50% TiO_2 + 50% ZrO_2 и добавки трех плавней в кол-вах 2—12,5%. Образцы в виде дисков диам. 22 *мм*, толщиной 1,2—1,5 *мм* обжигались в силитовой печи при 1350—1375°. Измерение диэлектрич. параметров производились в диапазоне $50—2 \cdot 10^8$ *гц*. Получены две массы, имеющие близкие к нулю температурные коэфф. ε и малые $\text{tg}\,\delta$ как на высоких, так и на низких частотах. Составы плавней не приведены. И. З.

75736. **Металлография ферритов. Левек, Герлак** (The metallogrophy of ferrites. Levesque P., Gerlach L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 3, 119—120 (англ.)

Описывается методика приготовления полированных шлифов из ферритов (Ф) Ni, Mn, Zn. Рекомендуется производить шлифовку карборундовыми порошками и микрошкурками, а смачивание 25%-ной водно-спиртовой смесью. Полировку шлифов рекомендуется производить пастами из окислов алюминия или хрома с размерами зерен до 1 μ. Как шлифовка, так и предварительная полировка шлифов должна производиться на станке, имеющем 550 об/мин. Окончательную доводку при полировке рекомендуется производить шелковым полировальником с пастой, имеющей зерна $\leqslant 5\,\mu$, при числе оборотов станка 160 об/мин. При изучении структур желательно применять травление шлифов — Ф Mn 50% водн. р-р HCl (время травления 4—15 мин. при 85—90°), Ф Ni или Zn — смесь из 50% конц. H_2SO_4 и 50% насыщ. р-ра щавелевой к-ты (время травления 1 час при 110°). С. Т.

75737. **Изучение свойств керметов на основе боридов. Ставролакис, Барр, Райс** (An investigation of boride cermets. Stavrolakis J. A., Barr H. N., Rice H. H.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 2, 47—52 (англ.)

Приводится классификация материалов, получивших название керметы (К). Предлагается разделение К на следующие три группы. 1. Типа механич. смесей окисла и металла, напр. К, составы которых лежат в системах: Ni — BeO, Mo — ThO_2, Be — BeO, Mo — Al_2O_3, Be — ThO_2 и WC — Co. 2. С промежуточным слоем между металлом и окислом, обычно из шпинели; примером К этого класса являются К, состав которых лежит в системе Cr — Al_2O_3. Такие К являются метастабильными системами. 3. Однородные, в которых атомы металла и окисла образуют единую систему, напр. К, составы которых лежат в системах: Zr — Al_2O_3, Be — MgO, Si — ThO_2 и TiC с Ni, Co и Fe. Указывается, что при выборе композиции и состава К необходимо руководствоваться следующими соображениями. 1. Между металлом и керамикой должно быть хорошее прилипание и смачивание керамики металлом. 2. Т-ра плавления металла должна быть выше, чем рабочая т-ра. 3. Керамич. составляющая К должна быть стойкой при рабочих т-рах. 4. Образующаяся при окислении К пленка окиси должна быть плотной и стойкой. Указывается, что плотную пленку образуют окислы, имеющие структуру шпинели или перовскита. Всем этим условиям в значительной степени удовлетворяют К на основе боридов 2-валентных металлов. Изучалась технология приготовления К из боридов Mn (MnB и MnB_2), связанных кремнием и К из смеси элементарных Si и B. Синтез боридов и изготовление К производилось путем прессования при высоких т-рах. Наилучшим К из К на основе боридов Mn признан К, содержащий (в вес. %): Mn 57,5, B 22,5 и Si 20. Для изготовления К смесь указанного состава прессуется под давл. 17,5 *кг/см*^{2} при 1500° в течение 15 мин., измельчается и повторно прессуется под тем же давлением при 1250° с той же выдержкой. Об. вес этого К 4,10 *г/см*^{3} и предел прочности при изгибе 260 *кг/см*^{2}. Безмарганцовый К был получен тем же методом из смеси (в вес. %): Si 71 и B 29 путем однократного прессования смеси при 1500° в течение 15 мин. Об. вес этого К 2,4 *г/см*^{3}, предел прочности при изгибе ~ 260 *кг/см*^{2}. По величине отношения прочности к единице веса К из Si + B приближается к лучшим сортам известных К. При нагреве на воздухе в течение 4 час. при 1100° уменьшение в весе составляет 0,03%. Отмечается также, что К, содержащие MnB, обладают хорошими магнитными свойствами и могут быть применены как магнитные материалы. С. Т.

75738. **Реакционное спекание. Мейер-Харвиг** (Das Reaktions-Sintern. Meyer-Hartwig E.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 3, 85—91 (нем.)

Спекание прессованных изделий из металлокерамич композиции происходит при высоких т-рах, обычно лишь на 30% более низких, чем т-ра плавления этих материалов, и производится в спец. высокотемпературных

печах в водородной или нейтр. среде. Предлагается быстрый термитный способ спекания, названный автором «реакционный». По этому способу смесь порошкообразного Al или Mg с каким-либо окислом, напр. Cr_2O_3, отпрессовывается обычным способом с каким-либо органич. пластификатором, подогревается в низкотемпературной печи до т-ры возгорания металла. Загораясь, металл отнимает кислород у окисла и образуется необходимое металлокерамич. соединение. Проведенные опыты позволили автору сделать следующие выводы: весь процесс спекания совершается всего в несколько минут; для самых высоких т-р спекания не требуется спец. высокотемпературных печей; можно получать беспористые изделия. Указывается на возможность изготовления этим способом полупроводников, высокоогнеупорных и термостойких материалов, высокотемпературной и нормальной керамики и связующих покрытий. Приводится таблица констант различных бинарных смесей с Al и Mg. См. также РЖХим, 1955, 7909. С. Т.

75739. Достижения в области разработки метода уплотнения между металлом и керамикой в магнетронах. Кронин (Trends in design of ceramic-to-metal seals for magnetrons. Cronin Leo J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 3, 113—116 (англ.)

Рассматриваются свойства материалов, которые могут быть применены для изготовления выходных окон в магнетронах. Указывается, что для магнетронов большой мощности наилучшим материалом является керамика из чистой Al_2O_3. Спаивание круглой пластинки из Al_2O_3 должно производиться с металлич. кольцом из ковра. При диаметре окна $\sim$25 *мм* средняя прочность спайки должна быть $\geqslant$ 210 *кг*. Описывается устройство зажима для спаивания. Рекомендуется спаивание производить в печи непрерывного действия при 900° регулируемой газовой средой. С. Т.

75740. Обсуждение плана исследований в области магнитной керамики.— (Discuss research projects in ferromagnetic ceramics.—), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 4, 126—128 (англ.)

Сообщается об исследовании р-ции образования феррита марганца из гаусманита и окиси железа методами рентгеновского, микроскопич. и термич. анализов с измерением также некоторых магнитных свойств синтезированного в различных условиях термообработки материала. При обжиге в атмосфере воздуха образование феррита марганца начинается при 1000°, в атмосфере азота — при 850°. Детально изучен процесс окисления и восстановления окислов марганца в области, лежащей ниже т-р образования феррита, и выяснено влияние медленного охлаждения на структуру и свойства феррита Mn. Указывается, что на форму петли гистерезиса существенное влияние оказывают размеры зерен поликристаллич. материала, синтезированного при 1380° и различной продолжительности термообработки. Показано, что в зависимости от условий синтеза размеры зерен могут изменяться в пределах 10—100 μ, а иногда и в более широком интервале. Изучены условия образования Mn-Zn-феррита и фазовый состав продукта термообработки при 1450°. Кратко изложена зависимость магнитных потерь от приложенного поля для серии ферритов, полученных в различных условиях. В другой работе показано, что коэрцитивная сила зависит от величины монокристальных образований в феррите. Приведены результаты изучения фазовых соотношений и магнитных свойств материалов, реализующихся в системе $Fe_2GeO_4 — ZnFe_2O_4$. Отмечается необходимость дальнейшего выявления факторов, влияющих на форму петли гистерезиса. А. Б.

75741. Магнитная керамика. II. Свойства магнита и феррита марганца, полученных обжигом в различной атмосфере. III. Влияние способов приготовления на магнитные свойства феррита магния. IV. Разработка ферритов, обладающих прямоугольной петлей гистерезиса. Экономос (Magnetic ceramics. II. Properties of magnetite and manganese ferrite fired in various atmospheres. III. Effects of fabrication techniques on magnetic properties of magnesium ferrite. IV. Development of a complex ferrite with a rectangular hysteresis-loop characteristic. Economos George), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 8, 292—297; № 9, 335—340; № 10, 353—357 (англ.)

II. Синтезированы образцы магнетита и феррита марганца. Проведено исследование их электрич. и магнитных свойств. Магнетит синтезирован путем обжига чистой окиси железа в атмосфере $CO_2 + CO$ при 800° в течение 5 час. Отношение $CO_2 : CO$ увеличивалось с повышением т-ры, изменяясь от 4 : 1 при 400° до 15 : 1 при 800°. Для предотвращения возможного окисления магнетита продукт термообработки охлаждался до 100° в атмосфере с максим. содержанием CO 20%. Атомное отношение $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ в полученном по такому способу продукте составляло 2,07. Феррит марганца получен путем термообработки смеси $MnCO_3$ и Fe_2O_3 при 550° в течение 6 час. с последующим сухим размолом в стальной шаровой мельнице и применением окончательного обжига прессовок при 1400° в атмосфере $CO_2 + CO$ или $CO_2 + H_2$. Содержание CO_2 и CO в печи, в которой производился обжиг феррита марганца, варьировало от 15:1 при 500° до чистой углекислоты при 1400°. Исследование электрич. и магнитных свойств производилось на образцах тороидальной формы — наружный диам. 22 *мм*, внутренний диам. 17 *мм*, высотой 2,5 *мм*. Измерялась начальная магнитная проницаемость, уд. электрич. сопротивление и снималась петля гистерезиса. Кроме того, были определены параметры решетки и кажущаяся плотность. Показано, что наилучшими свойствами обладают те образцы магнетита, которые синтезированы в атмосфере $CO_2 + CO$, но не в атмосфере чистой CO_2 или He. Оптимальные условия получения феррита марганца, содержащего в своем составе только ионы Mn^{2+}, которые размещаются в местах с координационным числом 4, еще не найдены. Однако образцы феррита марганца, полученные в атмосфере CO_2, обнаруживают наибольшее приближение к составу $MnO \cdot Fe_2O_3$.

III. Изучена зависимость электрич. и магнитных свойств феррита магния от условий синтеза: давление прессования, т-ра обжига, время выдержки при наибольшей т-ре, атмосфера, в которой ведется термообработка и закалка изделий от высоких т-р. Влияние указанных факторов изучалось на 2 исходных материалах: тонкомолотой смеси $Mg(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ и предварительно синтезированном при 1050° в течение 4 час. магнезиоферрите (MgO, Fe_2O_3). Всего исследовано 54 тороидальных образца, полученных при давл. 545, 1090 и 2180 *кг/см²*, т-рах 1350, 1400 и 1450°, продолжительности обжига 2,4 и 8 час. Для каждого образца определена плотность и найдены параметры кристаллич. решетки. Показано, что с увеличением плотности феррита магния начальная магнитная проницаемость и максим. индукция возрастают, а коэрцитивная сила уменьшается. Установлено, что продолжительность, т-ра и атмосфера обжига существенно влияют на микроструктуру материала. Отмечено, что скорость р-ции образования феррита из окислов зависит от размеров частиц, скорости диффузии, энергии активации и т-ры. С повышением т-ры, от которой производится закалка, начальная магнитная проницаемость возрастает, а коэрцитивная сила уменьшается. Расхождения в численных значениях индукции, приводимых для $MgO \cdot Fe_2O_3$ различными исследователями, автор объясняет неодинаковыми условиями синтеза.

IV. Исследована зависимость магнитных и электрич. свойств сложного феррита, содержащего (в мол. %): MgO 35,6, MnO 34,1 и Fe_2O_3 33,3, от метода его синтеза. Определены начальная и максим. магнитная проницае-

мость, коэрцитивная сила, максим. индукция и уд. электрич. сопротивление, кроме того, определены параметры кристаллич. решетки и кажущаяся плотность для образцов сложного феррита, полученных при различных давлениях прессования, времени и т-ре обжига, скорости охлаждения обожженных образцов. Приводятся характеристики материала, полученного в атмосфере воздуха, кислорода и восстановительной газовой среде. Показано, что форма петли гистерезиса зависит от т-ры и атмосферы обжига. Высказано предположение, что каждый из ионов Mg^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{2+} и Fe^{3+} может занимать места с координацией 4 или 6, в зависимости от скорости охлаждения и т-ры, от которой производится закалка. Обжиг в сильно восстановительной атмосфере ($P_{O_2} = 10^{-6}$ *атм*) резко снижает все магнитные и электрич. характеристики сложного феррита. Наибольшая прямоугольность петли гистерезиса достигается обжигом при высоких т-рах ($\sim 1400°$), однако уже при 1450° происходит пережог и связанное с ним ухудшение технич. свойств материала. Форма петли гистерезиса может также изменяться в зависимости от т-ры закалки и атмосферы обжига. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 51601. А. Б.

75742. Материалы переменного сопротивления. Микке (Materiały zmiennooporowe. Mikke K.), Przegl. elektrotechn., 1955, **31**, № 10-11, 711—717 (польск.)

Приведены литературные данные о свойствах, способах изготовления и применении полупроводников. Материалы для термисторов изготовляются из Mn_2O_3, NiO, CuO путем обжига октана марганца, карбида никеля и кислого карбида меди с применением технич. окиси марганца и чистой окиси никеля. Плиточные термисторы изготовляют из материала, размолотого в шаровой мельнице, с последующей прессовкой на гидравлич. прессе под давл. 1000 *кг/см²*, с применением связки из канифоли, растворенной в этиловом спирте, либо из каолина и с последующей термич. обработкой в трубчатой печи при 1100—1300°. Контакты получают путем восстановления окиси серебра, нанесенной в виде пасты на плитку. Шариковые термисторы получают из того же материала в виде пасты, накладываемой на платиновые или платиново-иридиевые проволочки; для придания достаточной липкости материалу применяется пчелиный мед. Е. С.

75743. Переменные сопротивления из карборунда (SiC). Токива (カーボランダム・バリスター・常葉隆道), 化學. Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **25**, № 9, 476—477 (япон.)

75744. Термостойкие керамические материалы. Часть I, II, III. Хаммел (Ceramics for thermal shock resistance. Hummel F. A.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 5, 73—75, 104; № 6, 84—86; 1956, **66**, № 1, 72—74 (англ.)

I. Приведен обзор современных отраслей техники, для которых требуются термостойкие керамич. материалы (лопатки турбин, детали камер сгорания, сопла и др. реактивных и ракетных двигателей; наконечники форсунок, трубы, запальные свечи и т. д.). Определение и аналитич. выражение термич. стойкости керамики чрезвычайно сложны; так как зависят от многих факторов. При низких значениях теплопередачи через керамич. материал. максим. температурный градиент $\Delta T_{макс}$ может быть выражен ур-нием: $\Delta T_{макс} = k \cdot S/E\alpha\ (1-\mu)$, для высоких значений теплопередачи $\Delta T_{макс} = S/E\alpha(1-\mu)$, где k — коэфф. теплопроводности, S — прочность, μ — отношение Паусcона, E — модуль упругости, α — коэфф. расширения. В. З.

II. Описывается влияние на термостойкость керамич. материалов следующих факторов: механич. прочности, эластичности, коэфф. термич. расширения, теплопроводности, величины и формы изделий. В ряде таблиц приводятся численные значения указанных факторов для следующих керамич. материалов: алюмосиликатов лития, кордиерита, фарфора, муллита, циркона, форстерита, плавленого глинозема, карбида титана. Для указанных материалов приводится также интересная диаграмма температурного перепада, который может выдерживать эти материалы в зависимости от различных скоростей передачи тепла.

III. Приведен обзор термич. устойчивости различных окисных и карбидных керамич. материалов (КМ). Все рассмотренные КМ разделены по коэфф. термич. расширения α на 3 группы: 1) с высоким $\alpha > 80 \cdot 10^{-7}$ (MgO, ZrO_2, BeO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, ThO_2); 2) со средним $a20 < a < 80 \cdot 10^{-7}$ ($ZrSiO_4$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, полевошпатовый фарфор, SiC, SnO_2, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); 3) с низким $\alpha < 20 \cdot 10^{-7}$ (SiO_2 плавленная, викор, кордиерит, алюмосиликаты Li, титанат Al, фосфат Zr, Ta_2O_5, Nb_2O_5, V_2O_5) и кратко рассмотрены основные свойства этих материалов. С. Т.

75745. Развитие керметов как конструкционных материалов. Нортон (Development of cermets as structural materials. Norton J. T.), Ceramic Age, 1956, **67**, № 4, 32—34, 36, 38—39 (англ.)

Дается определение понятия кермета (К) как материала, состоящего из частиц прочного и огнеупорного в-ва связанных металлич. фазой. Рассматриваются механич. свойства К из TiC, содержащих от 40 до 65% связки. В качестве связки рекомендуется смесь (в %): Ni 60, CoO 20 и Cr 20. Отмечается, что наибольшую прочность при высоких т-рах имеют К из TiC, содержащие 40% связки. Кратко рассматриваются свойства К на основе карбида хрома. Указывается, что К этого класса имеют очень высокую устойчивость против окисления, но механич. прочность их ниже, чем К на основе TiC. К на основе ZrC также менее устойчивы и прочны сравнительно с К на основе TiC. К на основе борида циркония хорошо сопротивляются разрушающему действию расплавленных металлов, и поэтому могут применяться для изготовления деталей, погружаемых в расплавленный металл. К на основе боридов хрома подобны по свойствам К на основе борида циркония. Из К, состоящих из огнеупорного окисла и металла, рекомендуется К из Al_2O_3, связанной 70% Cr по весу (50% по объему). Этот вид К достаточно стоек до 1200°. Указывается, что К могут быть получены и на основе интерметаллидов, напр. алюминидов Ni, силицидов Mo, титанидов Cr и др. Указывается, что при высоких т-рах (выше 900°) К прочнее и устойчивее, чем известные в настоящее время жаропрочные сплавы. С. Т.

75746. Керметы. I. Основные взаимоотношения между микроструктурой и физико-химическими свойствами в керметных системах. Гуменик, Парикх (Cermets: I, fundamental concepts related to microstructure and physical properties of cermet systems. Humenik Michael, Jr, Parikh Niranjan M.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 2, 60—63 (англ.)

Изучено влияние на структуру изделий из карбидов степени смачивания цементирующей фазой (ЦФ) зерен карбидной фазы (КФ). Установлено, что степень смачивания оказывает большое влияние на структуру изделий из карбидов. Так, напр., если при изготовлении изделий из карбида W брать в качестве ЦФ Cu, то наблюдается слипание (коалесценция) карбидных зерен. Этого не наблюдалось, если в качестве ЦФ брать Co. При изготовлении изделий из карбида Ti слипания КФ не наблюдается, если в качестве ЦФ брать сплав Ni с 10% Mo. Оценку смачивания КФ со стороны ЦФ можно производить по краевому углу смачивания (КУС) ЦФ. При хорошем смачивании этот угол должен быть равен 0. Устранение слипания зерен КФ улучшает качество изделий из карбидов, повышает их твердость и сопротивляемость ударным нагрузкам. Дано описание методики определения КУС. С. Г.

75747. О влиянии пирита на качество строительного камня. Овсянников Н. В., Тр. Дальневост. политехн. ин-та, 1954, № 43, 65—72

Автор считает, что пирит более устойчив к выветриванию и окислению, чем большинство силикатных пород. (П). Быстро разрушаются лишь зерна пирита поврежденные при шлифовке. Применять содержащие пирит П в качестве облицовочного камня не рекомендуется. Такие П можно широко использовать в качестве каменных строительных материалов. М. С.

75748. Размер пор и морозоустойчивость строительного камня. Карльссон (Porengröße und Frostbeständigkeit an Bausteinen. Carlsson O.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, **31**, № 7, 230—239; № 8, 261—270 (нем.)

Исследовалась зависимость морозостойкости кирпича от размера пор и их соотношения, изменяющегося от условий произ-ва (способа формовки, т-ры обжига и др.). Приведены теоретич. соображения по определению распределения пор различных размеров при помощи ф-лы Кантора $P_1 = 2\sigma/r_1 \cos\varphi$ и $P_2 = 2\sigma/r_2 \cos\varphi$, где P — оказываемое на образец давление; r — радиус пор; σ — поверхностное напряжение между жидкостью, в которой находится испытуемый образец, и воспроизводящей на нее давление средой; φ — угол между жидкостью и стенками пор. Скорость истечения по закону Пуазейля выражается ф-лой: $U = r^4 \pi PN/8\cdot\eta\cdot l$, где U — скорость истечения, η — вязкость, N — кол-во пор и l — их длина. Представлены графики, показывающие результаты экспериментов по измерению скорости истечения U в зависимости от давления P и графич. метод установления по $U - P$ диаграмме размера пор. Описывается прибор для определения размера пор и методика работы на нем. Даны результаты, выраженные на графиках, определения размера пор в зависимости от т-ры обжига образцов, изготовленных при идентичных условиях, из двух различных по физ.-хим. свойствам глин. Д. Ш.

С повышением т-ры обжига глиняного кирпича до 850—900° резко увеличивается максим. радиус пор. При дальнейшем повышении т-ры обжига в одной из глин (желтая) максим. радиус пор резко возрастал, в другой (красная) почти не изменялся. Автор объясняет эти явления различным содержанием карбонатов кальция в глинах. При определении величины капиллярного подсоса установлено, что с повышением т-ры обжига глины интенсивность миграции воды изменяется так же, как и максим. диаметр пор. Наблюдается определенная зависимость морозостойкости от капиллярного подсоса и максим. диаметра пор. Е. Ш.

75749. Модернизация норвежских кирпичных заводов. Свенсен (Modernisation of a Norwegian Brickworks. Svendsen J. H.), Brit. Clayworker, 1956, **64**, № 765, 289—292

Для увеличения производительности сезонных кирпичных з-дов предполагается оборудовать их новейшими глинообрабатывающими, формовочными и транспортирующими машинами, камерными сушилками и печами. Описана новая технологич. схема одного из з-дов в окрестностях Осло. Т. Р.

75750. К вопросу скоростного обжига глиняного кирпича. Иванов М. Г., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1955, **11**, № 3, 33—43

Исследованы физ.-мех. свойства глин, используемых Афонинским кирпичным з-дом (Горький), при обжиге 900—1000°. Приведены температурные кривые обжига, рассчитанные по допустимым напряжениям на разрыв при определении механич. свойств как в холодном, так и нагретом состояниях, и фактич. температурная кривая обжига в кольцевой печи на Афонинском з-де. Д. Ш.

75751. Тенденция к увеличению размеров кирпича. I. Баттеруэрт, Фостер (The trend to the bigger brick. Part I. Butterworth B., Foster D.), Brit Clayworker, 1956, **64**, № 766, 320—323 (англ.)

В порядке обсуждения приводятся: форма и размеры дырчатого и пустотелого кирпичей и блоков различных типов; достоинства и недостатки каждого из них с точки зрения архитектуры, строительной техники и керамич. технологии, по сравнению с таковыми сплошного стандартного кирпича. Т. Р.

75752. Изменение сушки и транспортировки в процессе производства изделий строительной керамики. Мопье (Evolution dans la manutention et le séchage des produits céramiques du bâtiment. Maupied A.), Ind. céram. 1953, № 446, 235—242 (франц.)

Описываются различные методы транспортировки изделий строительной керамики к печам и сушилам, а также готовых изделий. Кроме того, приводятся: метод загрузки в печь и сушила (система садки), схемы обслуживания печей и сушил, а также примерный технико-экономич. расчет произ-ва для з-да, выпускающего 40 000 шт. кирпича в сутки. М. С.

75753. Устройство и эффективность кирпичеобжигательных печей. Роуден (Betrieb und Wirkungsgrad von Ziegelbrennöfen. Rowden E.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 7, 220—225 (нем.)

Обзор применяемых в Англии печей для обжига кирпича и черепицы. Л. Б.

75754. Печи для обжига кирпича, черепицы и извести в колхозах. Марченко Г., Сельское стр-во, 1955, № 9, 20—22

Характеристика 14—16-камерной сводчатой кольцевой печи производительностью 2—3 млн. кирпичей и 100—150 тысяч черепицы в год обжигаемых совместно. Приводятся типы рациональной садки кирпича и черепицы, порядок ведения обжига, контроль его, обслуживающий персонал и стоимость такой печи, включая сушильные сараи и механич. оборудование. Е. Г.

75755. Влияние сырья и технологических процессов на точность формы и размеров керамических плиток для полов. Гатак (Vliv surovin a technologických pochodů na rozměrovou a tvarovou přesnost kameninových dlaždic. Haták J.), Stavivo, 1956, **34**, № 4, 135—138 (чеш.; рез. русс., нем.)

Указано на повышающиеся в Чехословакии требования к точности формы и размеров керамич. плиток (П) для полов (до ± 0,25 *мм*). Отклонения от установленной формы и размеров П зависят от минералогич. состава масс и степени соблюдения в процессе произ-ва технологич. параметров. По минералогич. составу П можно разделить на каолиново-пегматитовые и глинистые. Первые отличаются от вторых светлой окраской при обжиге (серый, голубой до белой). Для устранения колебания минералогич. состава и достижения постоянства необходимых керамич. свойств, особенно окраски после обжига, глинистые массы составляются из нескольких глин. Приведен хим. состав глин и пегматитов, применяемых в Чехословакии. Точность размеров П зависит от кол-ва глины, вида и формы частиц глин, пластичности масс, добавок для понижения т-ры спекания, особенно доломита. Наибольшие колебания свойств наблюдаются у пегматито-каолинового сырья. На качество и точность размеров П оказывает влияние прессовое давление (Д), которое при влажности массы 7,5% должно быть $\geqslant$350 *кг/см²*, равномерность распределения Д по площади, равномерность влажности массы и заполнения формы, режим сушки, плотность садки и режим обжига; снижение Д приводит к увеличению усадки. Отрицательное влияние неравномерной влажности устраняется вылеживанием массы минимум в течение 24 час. Неправильный режим сушки не влияет на точность размеров П, а приводит к их растрескиванию. С увеличением плотности садки увеличивается неравномерность обжига П. Для обеспечения необходимого качества П задачей ин-

тов и з-дов является изыскание светло-жгущихся глин с возможно низкой т-рой спекания и осуществление наибольшей механизации и автоматизации производственных процессов, особенно прессования. Д. Ш.

75756. Прочность связи мозаичных плиток. Балинкин, Мак-Хью, Шолц (Bond strength of ceramic mosaic tile. Balinkin Isay, McHugh J. N., Scholz J. A.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 3, 123—127 (англ.)

Образцы мозаичных плиток размером 50,8 × 50,8 *мм* при помощи портландцемента соединялись с основанием и прижимались ударами спец. бойка. Образцы выдерживались при определенной т-ре и влажности в течение недели, затем определялась их прочность связи (ПС). Наиболее благоприятна толщина слоя цемента 0.79—1,59 *мм*. С увеличением числа ударов бойка ПС растет. Наибольшая ПС составляла 30 *кг/см²*. М. С.

75757. Процессы, протекающие при отборе гипсовой формой воды из керамического шликера. Часть II. Исчисление коэффициентов диффузии шликерной воды и шликера в черепок на основе трехфазной системы гипс — черепок — шликер. Опробование предложенной теории в подсчете производительности. Часть III. Вхождение шликерной фазы в гипсовую форму как проблема пропитывания, разделение пор, критика метода выдавливания пузырьков. Часть IV. Рентгенографическое определение текстуры черепка. Дитцель, Мостецкий (Vorgänge beim Wasserentzug aus einem keramischen Schlicker durch die Gipsform. Teil II: Berechnung der Diffusionskoeffizienten von Schlickerwasser in Scherben und Schlicker Überprüfung der auf das Dreiphasensystem Gips (Scherben) Schlicker erweiterten Theorie auf ihre Leistungsfähigkeit. Teil III: Eindringen des Schlickerwassers in die Gipsform als Benetzungsproblem Porenverteilung, Kritik an der Blasendruckmethode. Teil IV: Röntgenographischer Nachweis der Scherbentextur. Dietzel A., Mostetzky H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 2, 47—52; № 3, 73—85; № 4, 115—118 (нем.)

II. На двух примерах показано, что диффузионная теория, основанная на трехфазной системе гипс — черепок — шликер, в состоянии правильно предсказать изменение конц-ии в этой системе, и что с помощью такой теории могут быть вычислены коэфф. диффузии воды из шликера в черепок. Усовершенствованный Джостом метод Больцмана в этом случае непригоден. При диффузии воды в гипс отмечаются отклонения эксперим. данных от теоретич.

III. Наблюдаемые закономерные явления при пропитывании твердых пористых тел жидкостью позволяют судить об изменении конц-ии жидкости для линейного случая (проникновение воды в пористый материал только в одном направлении, не принимая в расчет силы тяжести), которое количественно согласуется с эксперим. данными. Этим объясняется отклонение в распределении конц-ии воды в гипсовой форме от требуемой по теории образования черепка. Предлагаемый метод определения распределения пор в гипсе по изменению в нем конц-ии воды должен быть еще опробирован повторными экспериментами. Метод определения пористости гипса по выдавливанию пузырьков воздуха не дает удовлетворительных результатов. В дальнейшем необходимо исследовать в испытуемом черепке ориентацию глинистых частиц.

IV. Рентгенографич. способом устанавливается, что при литье пластинчатые глинистые частицы отлагаются параллельно гипсовой форме и перпендикулярно диффузионному потоку, причем водосодержание черепка со стороны гипсовой формы меньше, чем со стороны шликера. Эта разница в зависимости от толщины черепка достигает 10 и более процентов, что дает разницу в усадке при сушке до 3—4%. Она и является основной причиной «коробления» литых изделий. Проникновение воды в гипсовую форму пропорционально $\sqrt{t}$. Часть I см. РЖХим, 1956, 51614. С. Т.

75758. Полиэфирные смолы для производства моделей, стержней, форм в керамической промышленности. Рено (Fabrication des modèles, mères, noyaux, moules en matières plastiques. Emploi de résines de polyesters. Renault Pierre), Ind. céram., 1954, № 455, 181—189 (франц.)

Недостаточная механич. прочность и разбухаемость гипса, который широко применяется для моделей и форм в керамич. пром-сти, являются основными недостатками этого материала, которые до известной степени устраняются или пропиткой их синтетич. смолами (фурановыми, р-рами фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных, меламиноформальдегидных) или введением их в состав во время приготовления массы (меламиновые или мочевинные смолы). Еще лучшие результаты достигаются заменой гипса пластич. массами на основе термореактивных полиэфирных смол, отверждающихся при нормальной т-ре и низком (контактном) давлении и не требующих применения дорогого оборудования. Приводится ряд рецептов пластич. масс, в состав которых входят сами смолы, сополимеризующиеся со смолами мономеры для снижения вязкости, катализаторы, ускорители или замедлители р-ций отверждения. Приводятся спец. рецепты с включением минер. наполнителей в целях уменьшения стоимости, усадки, внутренних напряжений, избежания растрескивания, повышения твердости. Приведены также различные конструкции стержней, форм, изготовляемых целиком или частично из пластмасс и частично из гипса. Описаны методы изготовления таких форм, моделей с указанием рецептуры и последовательности операций. Е. Х.

75759. Сушка керамических изделий. Керкандейл (Drying ceramic wares. Kirkandale G. A.), Bull. Ceram. Res. Ass., 1955, № 7, 6—8 (иврит; рез. англ.)

Указывается на необходимость тщательного контроля подачи воздуха, циркуляции влаги, т-ры и времени сушки для получения более однородного продукта и снижения брака. М. С.

75760. Струйная сушка керамических изделий. Дейл, Берд (Jet-drying of ceramic clayware and dipped ware. Dale A. J., Bird G. W.), J. Inst. Fuel, 1954, **27**, № 158, 129—136 (англ.)

Описывается способ сушки мелких керамических изделий посредством обдувания струями теплоносителя. Указывается на технич. и экономич. преимущества этого способа по сравнению с общепринятым. В частности, отмечается, что все одновременно высушиваемые изделия подвергаются сушке в совершенно одинаковых условиях, причем глазурованные изделия сразу после нанесения глазури (окунанием). И. Г.

75761. Сушка санитарно-технических изделий. Дейл, Джонсон (Drying of sanitary earthenware. Dale A. J., Johnson J. A.), J. Inst. Fuel, 1954, **27**, № 158, 137—141 (англ.)

Рассматриваются некоторые особенности процессов движения воды в отлитых с применением щелочей изделиях. Описывается поточная, замкнутая система литья и сушки изделий, обеспечивающая экономичность работы сушил. И. Г.

75762. I. Сушка столовой посуды и других керамических изделий. II. Струйная сушка чашек. III. Струйная сушка больших и малых плоских изделий. IV. Струйная сушка тарелок и электрофарфора. V. Струйная сушка глазурованной столовой посуды и санитарных фаянсовых изделий. Ханкок (I. The drying of tableware and other ceramic goods. II. The jet drying of cups. III. The jet drying of large and small flatware and saucers. IV. Jet drying of dishes, deep jiggered ware and electrical porcelain. V. The jet drying of glaze-dipped table and sanitary ware. Hancock W.),

Ceramics, 1953, 5, № 57, 408—410; № 58, 454—457; 1954, 5, № 59, 507—511; № 60, 555—558; 6, № 62, 72—76 (англ.)

I. Рассматриваются практические принципы струйной сушки, конструкции многоструйной сушилки, подача воздуха, контроль т-ры и передвижение воздуха по сушилке. И. М.

II. Описывается струйная сушилка средней производительности для сушки полых изделий — чашек и т. д. Приводятся размеры сушилки, расход пара и скорость подачи воздуха в сушилку. И. М.

III. Сушка производится горячим воздухом, вдуваемым в сушилку и используемым по принципу рециркуляции. В полках, где сушатся изделия, сделаны отверстия, через которые проходит нагнетаемый вентилятором воздух. Эти отверстия расположены в определенном порядке над каждым изделием и составляют 6 концентрич. окружностей, диам отверстий в трех наружных окружностях 6 *мм*, в трех внутренних 3 *мм*. Скорость сушки в течение процесса усадки изделий пропорциональна линейной скорости воздуха, которая составляет 150—610 *м/мин*. По окончании усадки изделий скорость сушки падает и может быть усилена лишь за счет увеличения скорости воздуха. При нагревании выше 60° происходит быстрая порча гипсовых форм, поэтому т-ра вдуваемого воздуха обычно составляет $\leqslant 57°$ с колебаниями $\leqslant \pm 0,5°$, а т-ра изложниц $\leqslant 43°$. В результате достигается значительная долговечность службы гипсовых форм. Для малых изделий экономия топлива составляет против обычной сушилки 50% и против конвейерной 60%, а экономия энергии 50—60%. Г. З.

IV. Указывается, что сушка плоских керамич. изделий и посуды дает хорошие результаты при пропускании горячего воздуха с большой скоростью. Описывается устройство сушильных камер и подсчитывается экономич. эффект. Г. М.

V. Указаны преимущества сушки глазурованной столовой посуды или санитарных фаянсовых изделий в туннельных сушилках с циркуляцией горячего воздуха, обеспечивающих экономичность, высокую производительность и улучшенное качество глазури. Описаны сушильные камеры для посуды, имеющие ширину 1,5 *м* и длину 5,3 *м*, с двумя транспортерами, перемещающими изделия со скоростью 0,6 *м/мин*. Система циркуляции воздуха включает вентилятор производительностью 141 *м³/мин*, создающий скорость воздуха в камере до 450 *м/мин*, и калорифер. Воздух поступает в сушилку при 140° и его т-ра контролируется автоматически. Расход пара в калорифере составляет 36,3 *кг/час*. За это время из обрабатываемых изделий удаляется 33,6 *кг* влаги, что отвечает 95% тепловой эффективности. Для крупных санитарно-технич. изделий сушильная камера имеет длину 13 *м*, скорость транспортера до 0,45 *м/мин* и расход пара составляет 81,5 *кг/час*. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 26434. А. Р.

75763. **Скорость сушки глин инфракрасными лучами. Ву, Саймонс, Джонс** (Drying rates in infra-red drying of clay. Woo Davis, Simons H. P., Jones P. R.), Brit. Clayworker, 1956, 64, № 765, 279—285 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 58898.

75764. **К вопросу о туннельной печи. Мазурек** (Etwas über den Tunnelofen. Mazurek E.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, 32, № 4, 108—113 (нем.)

Дана история развития и внедрения туннельной печи (ТП) в керамич. пром-сть, преимущества ТП по сравнению с другими печными установками. Описываются конструктивные особенности различных видов ТП и возможности их усовершенствования, а также необходимые регулирующие и измерительные приборы и контроль обжига. Указано на значение газогенераторов в совокупности с очисткой газа от подсмольной воды. Н. Ф.

75765. **О генераторном газе в керамической промышленности. Траустель** (Über das Generatorgas in der keramischen Industrie. Traustel Sergei), Tonind.-Ztg, 1955, 79, № 3 4, 31—36 (нем.)

Излагаются стехиометрич. основы горения и вытекающий из них упрощенный метод газового анализа. Выведено ур-ние для определения одного из компонентов генераторного газа и продуктов горения (в зависимости от содержания CO_2 и других компонентов) и дано графич. его решение. Приведены ур-ния для вычисления некоторых теплотехнич. характеристик газа, кол-ва кислорода и воздуха для горения, объема продуктов горения. Описывается приближенное определение низшей теплотворной способности генераторного газа, если она не превышает 2500 *ккал/нм³*. Н. Ф.

75766. **Измерение температуры в туннельных печах. Мир** (Die Messung des Temperatur-Verlaufes in Tunnelöfen. Miehr W.), Keram. Z., 1956, 8, № 5, 215—216 (нем.)

Указывается на недостатки контроля температурного режима в туннельных печах по обжигу керамич. изделий с помощью конусов Зегера и описывается применение так называемой измерительной вагонетки, предложенной Гацке еще в 1930 г. Вагонетка снабжается 2 или 3 термопарами, которые кабелем соединяются со стационарным самописцем. Приводится ряд записей температурных кривых по длине печи в различных туннельных печах (по обжигу огнеупоров, фарфора, санитарного фаянса), анализируется тепловой режим печи с точки зрения перепада т-р в сечении туннеля и делаются выводы о влиянии системы садки на распределение т-р по высоте. Подчеркивается значение применения такой вагонетки для регулирования теплового режима с целью повышения качества обжигаемых изделий. Кроме того, указывается на целесообразность установки на измерительной вагонетке газозаборных трубок и автоматич. газоанализатора, позволяющего контролировать газовую среду, что весьма существенно для ряда произ-в (фарфора, фаянса и т. п.). М. С.

75767. **Применение центробежных печей при использовании солнечной энергии для высокотемпературной плавки различных материалов. Тромб, Фоэкс** (Utilisation de fours centrifuges pour le traitement par l'énergie solaire des substances à haute température. Trombe Félix, Foex Marc), Bull. Soc. chim. France, 1954, 10, 1315—1322 (франц.)

Описывается принцип работы и конструкция печей по использованию солнечной радиации, в которых производится плавка муллита и кварца. Эти печи дают одновременно возможность получать изделия, напр. из непрозрачного кварца, имеющие форму тел вращения (тигли, горшки и т. п.). Мощность указанных печей 2,5—75 *квт*, производительность для получения муллита 15 *кг-ч*, кварца 8 *кг-ч*. Скорость вращения печи (средняя) 2000 об/мин. Приводится зависимость между продолжительностью процесса центробежной плавки и размерами получаемых изделий. М. С.

75768. **Экономия топлива в системах при сжигании газа в туннельных печах. Легрип** (Considerations in the design of gas combustion systems on tunnel kilns affecting fuel economy. Legrip R. G.), Ceramics, 1953, 5, № 58, 458—469 (англ.)

75769. **Автоматический хромоселектор для керамики. Ронки** (Cromoselektore automatico per mattonelle in ceramica. Ronchi Vasco), Atti Fondaz. «Giogio Ronchi», 1956, 11, № 2, 89—94 (итал.)

На кооперативной керамич. ф-ке Имола (Италия) смонтирован и используется в течение 4 лет полуавтоматич. селектор (ПС) для сортировки по просвечиваемости светлоокрашенных керамич. плиток. За этот срок на ма-

шине рассортировано ~ 1 *млн.* шт. плиток. На ПС работают 3 человека: вкладчица, отъемщица и техник-оператор; производительность ПС 1500 шт. плиток в час. Плитки вручную укладывают на движущийся транспортер, который проходит под источником излучения. В зависимости от степени просвечиваемости данной плитки от оптич. системы машины приходят в действие механич. молоточки, штемпелюющие каждую плитку соответствующим номером. Чувствительность аппарата позволяет рассортировывать плитки на 21 сорт. Отъемщица укладывает плитки в стопки по сортам. С. Г.

75770. **Значение питателей в керамической технологии.** **О ц е л ь н и к** (Význam podávačov v keramickej technológii. O c e l n í k J á n), Stavivo, 1953, **31**, № 3, 83—86 (чеш.)

Описаны питатели, применяемые на словацких магнезитовых з-дах: качающийся производительностью до 1,5 *т/мин* для обслуживания скиповых подъемников шахтных печей; качающийся жолоб для подачи кускового материала размером до 250 *мм*; барабанный питатель для вращающихся печей и вибрационный для дробильных валиков. Е. С.

75771. **Образование магнезиальной шпинели из хромита при нагревании в восстановительной среде. К а р я к и н Л. И., П я т и к о п П. Д.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 246—259

При помощи хим., минералогич. и рентгенографич. методов были исследованы превращения, происходящие с хромшпинелидами (X) сарановской и кемпирсайской хромитовых руд в условиях восстановительного обжига в атмосфере коксового газа при 1400, 1500, 1600 и 1700°; подъем т-ры 250° в час, выдержка 2 часа, охлаждение 13—15 час. Такой же обработке были подвергнуты образцы, выточенные из указанных руд, и образцы хромомагнезитовых огнеупоров на их основе. Результаты исследования показали, что при нагревании в восстановительной среде происходит восстановление окислов Cr и Fe до металла; X обогащается Al_2O_3 и переходит в $MgO \cdot Al_2O_3$, с повышением т-ры кол-во выплавок и $MgO \cdot Al_2O_3$ увеличивается. При нагревании смеси, состоящей из X, серпентина и периклаза, наряду с восстановлением окислов Fe и Cr происходит восстановление MgO и SiO_2 (из силикатов) до металлич. Mg и Si; при охлаждении в окислительной среде Mg и Si вновь окисляются до MgO и SiO_2 с возникновением на образцах и стенках печи белого налета периклаза, форстерита и реже клиноэнстатита. В. З.

75772. **Прессование изделий из порошковой массы в резиновой форме. Я ш и н В. Д., Г о л у ш к о Н. А., И п а т о в В. Г.,** Огнеупоры, 1956, № 3, 135—138

Описаны принцип действия, схема установки и конструкция камеры и баллона для гидравлич. прессования крупногабаритных толстостенных графито-шамотных изложниц (высота 1 *м*, диам. 250 *мм*, толщина стенки 50 *мм*) или тиглей в резиновой форме. В качестве передатчика давления жидкости (вода) служит резина. Во время прессования массу вакуумируют (0,6—0,8 *атм*). Изложницы и тигли изготовляют из чешуйчатого графита (40—45%), часов-ярской глины, шамота (для изложниц) или SiC (для тиглей); влажность массы 11—13%, гидравлич. давление при прессовании 100 *атм*. Равномерность пропрессовки изложниц характеризуется стабильностью свойств на различных участках по высоте. Изделия обжигают в капселях с углеродистой засыпкой. Свойства и срок службы тиглей выше, чем при пластичном методе формовки. Гидравлич. метод формования может быть применен также для формования крупных абразивных изделий, где требуется высокий класс балансировки. В. З.

75773. **Бескапсельный обжиг изделий санитарно-строительного фаянса в Венгрии. Р о м а н о в П. Р.,** Стекло и керамика, 1956, № 5, 29—30

Бескапсельный обжиг санитарного фаянса в Венгрии осуществляется в туннельных печах на вагонетках, оборудованных спец. каркасом из фасонных шамотных плит. Конструкция пода вагонетки обеспечивает хорошую циркуляцию газов и равномерный нагрев садки. С. Т.

75774. **Исследование взаимодействия окислов, входящих в состав боксита, с сульфидами. В е р т Ж. Л., К а м е н ц е в М. В.,** Абразивы, 1956, № 15, 3—12

Исследовано взаимодействие окислов, входящих в состав бокситов, с сульфидами (главным образом Fe). Реакционный сосуд с изучаемой смесью ($Al_2O_3 + FeS + C$; $SiO_2 + FeS + C$; $CaO + FeS$; $Al_2S_3 + FeO$) после выдержки при заданной т-ре (400—2000°) быстро охлаждали, после чего определяли состав продуктов р-ции. Реакционными сосудами для шихт без углерода были фарфоровые лодочки, а в опытах с углем графитовые тигли. До 1200° опыты вели в силитовой печи в инертной атмосфере (N, Ar), выше 1200° — в печи Таммана в восстановительной атмосфере. По р-ции: $SiO_2 + FeS + 2C$ при 1400° восстанавливаются Fe и Si с образованием FeSi, и одновременно образуется SiS_2, который при плавке летуч и легко разлагается водой. Эффективность и полнота отделения от корунда SiO_2 увеличивается примерно в 10 раз (0,1—0,2% SiO_2 против 1,5—2% в нормальном электрокорунде). По р-ции: $Al_2O_3 + 3FeS + 3C$ при 1500—1600° образуется Al_2S_3 — в-во, не растворяющееся при низкой т-ре в корунде и легко разложимое водой. Присутствие в шихте сернистого железа препятствует получению корунда, содержащего карбид Al и непригодного для произ-ва абразивов. При взаимодействии Al_2S_3 с окислами Fe, Si, Ca и Ti происходят обменные р-ции с образованием сульфидов этих металлов и, следовательно, отделение этих примесей от корунда. Особенно это важно для CaO, восстановление которой при плавке электрокорунда обычно не достигается. Наличие CaO в расплаве ведет к образованию $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ или $CaO \cdot 6Al_2O_3$ — в-в, не обладающих абразивными свойствами. S имеет бóльшее сродство с Ca, чем с Al, и в присутствии C особенно хорошо идет образование CaS, который легко растворим и разложим. Это позволяет использовать для произ-ва абразивов бокситы с повышенным содержанием CaO, т. е. расширяет сырьевую базу для произ-ва абразивов. В. К.

75775. **Исследование возможности использования шлака от алюминотермического производства марганца как сырья для получения абразивного материала. Р е ч м е н с к и й И. Н.,** Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 217—222

После окончания плавки Mn в шахтной печи образуется блок, нижняя часть которого состоит из металлич. Mn, а верхняя представляет собой шлак сложного хим. состава со значительным содержанием Al_2O_3. Проведено хим. и минералогич. (с помощью металлографич. микроскопа МИМ-5) исследование образцов этого шлака с точки зрения использования его в качестве абразивного материала. Микротвердость материалов исследовали прибором ПТМ-3. Установлено, что шлак состоит в основном из трех минералов: 1) шлаковой марганцовистой шпинели, содержащей до 32% Mn и 61% Al_2O_3; 2) $CaO \cdot 2Al_2O_3$; 3) своеобразного β-Al_2O_3. После обогащения шлака шпинелью и β-Al_2O_3 крупные классы дробленого материала можно использовать для получения шлифовального зерна, мелкие — для шлифовального порошка. Из зерна могут быть изготовлены различные абразивные изделия — шлифовальные круги, бруски и др. Шлифовальный порошок может быть использован непосредственно или для изготовления шлифовальных и полировальных паст. Г. М.

75776. **Плотность шлифовальных кругов и ее измерение. Б у х н е р** (Die Dichte und Dichtemessung von

Schleifkörpern. Buchner Siegfried), Keram. Z., 1956, 8, № 3, 113—115 (нем.)

Кратко описаны методы определения плотности шлифовальных кругов на керамич. связке. Первый метод основан на измерении их диэлектрич. свойств, изменяющихся в зависимости от их пористости. Проведенные автором измерения плотности ряда специально изготовленных образцов, отличающихся различной пористостью, показали применимость этого метода для контроля однородности структуры. Преимуществами метода является быстрота и точность определений, не требующих при их выполнении разрушения исследуемых изделий. Плотность характеризуется также сопротивлением, оказываемым при прохождении сквозь изделие потока воздуха. А. К.

75777. **Применение гидросиликатов в строительстве. Гречениев, Стаменов, Митов, Златанов** (Приложение на хидросиликатите в строителство. Гречениев Хр., Стаменов Ст., Митов М., Златанов В.), Строителство, 1956, 3, № 2, 16—19 (болг.)

Из известково-песчаной смеси (ИПС) можно изготовлять не только силикатный кирпич, но также материалы, заменяющие тяжелый и легкий бетон. Для этого требуется более тонкий помол песка и хорошее перемешивание ИПС. Оформлять изделия можно прессованием или литьем пластичной массы в формы, как обыкновенный бетон. В некоторых случаях добавляется крупный наполнитель — щебень. Твердение изделий происходит в автоклаве. Важным свойством такого гидросиликата является возможность его армирования сталью, подобно железобетону, причем при определенном режиме термообработки и некоторых особенностях подготовки основных материалов (ИПС и арматуры) армированный силикат самонапрягается, т. е. получается самопроизводное натяжение арматуры. Это свойство позволяет получать железобетон с напряженной арматурой без механич. сооружений для создания напряжения в арматуре. Кроме того, использование извести в качестве вяжущего в-ва является более выгодным, чем использование цемента. В. Р.

75778. **Применение грунтов в гажевых растворах. Персиянов М. А.**, Тр. Тбилис. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1955, № 28, 105—123

Гажа применяется в штукатурных, кладочных р-рах и для изготовления строительных изделий. В гажевых р-рах в качестве заполнителей можно применять различные грунты: глину, суглинок, пески и др. Грунты предварительно разводятся водой в кол-ве, потребном на замес. Состав гажегрунтовых р-ров зависит от содержания в гаже гипса. При содержании 25—40% гипса состав при соотношениях 1 : 1; 40—50% 1 : 2; 50—60% 1 : 3 и от 60% и более 1 : 4. Глина и суглинок в гажегрунтовых р-рах являются не только заполнителями, но и способствуют повышению прочности р-ра. Е. Ш.

75779. **Новый вид гипса. Передерий** (Нов вид гипс. Передерий И. А.), Строителство, 1956, 3, № 2, 19—20 (болг.)

Обыкновенный гипс (Г), полученный в варочных котлах, состоит из мелких кристаллов и агрегатов, представляющих собою пористые обломки. Такая структура Г обусловлена свободным и быстрым удалением гидратной воды при нагревании его в негерметизированных устройствах. Качество готового продукта при этом значительно ухудшается. Изменить структуру Г и улучшить его качества можно путем обработки гипсового камня в герметичных устройствах (пропарка) с последующим высушиванием и размолом. Такой Г состоит из плотных игловидных кристаллов, изделия из него имеют значительно большую прочность и превосходят обычный Г по другим показателям (водоустойчивость против пластич. деформации, сроки схватывания и т. д.), что позволяет использовать его в несущих конструкциях. В. Р.

75780. **Движение воды в гипсовых формах. Нис, Лам** (Movement of water in praster molds. Nies B. W., Lambe C. M.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 8, 319—324 (англ.)

Описываются серии экспериментов по определению скорости адсорбции гипсовыми образцами воды в условиях полного или частичного погружения в воду. Приводятся результаты измерения внутреннего давления в сухих гипсовых формах, развиваемого в них проникновением воды по капиллярам. Приведены расчеты скорости сушки гипсовых образцов для типичных производственных условий. Приведены данные о максимумах скоростей проникновения воды в форму и выхода из нее в условиях, характерных для их произ-ва, кондиционирования и использования. Полученные экспериментальные данные позволяют получать гипсовые изделия более высокого качества. С. Т.

75781. **Леунит, специальные массы из леуна — эстрих-гипса, половые настилы из леунита. Гельмрот** (Leunit, Leuna — Estrichmasse spezial, Leuna-Fußboden. Gelmroth Werner), Bauzeitung (DDR), 1956, 10, № 5, 143—145 (нем.)

Описывается процесс произ-ва строительных материалов на основе ангидрита: леунит, твердая масса для покрытий, спец. массы для полов. Приводятся методы испытаний готовых материалов и способы их обработки. Даются примеры применения указанных материалов в строительстве, особенно в качестве материала для полов. Предыдущ. сообщение см. РЖХим, 1956, 62351. Ю. Ш.

75782. **Строительный микропорит на базе лессовидных суглинков Грузии. Джикаева Г. А., Айзенберг А. А.**, Тр. науч. корреспондентов Ин-та строит. дела АН ГрузССР, 1956, 1, 19—21

Исследовалась возможность получения микропорита из лессовидных суглинков Грмагельского месторождения г. Тбилиси, содержащего до 10,35% CaO. Масса состава 80% суглинка и 20% извести со 100% воды от веса массы, подвергнутая мокрому помолу в течение 40—60 мин. и запаренная при 8 *ати* в течение 16 час., имела прочность на сжатие 86 *кг/см*², а в течение 6 час. 33 *кг/см*². Микропорит выдерживает не более одного цикла замораживания. Г. К.

75783. **1955 год — девятый год подъема цементной промышленности. Троффер** (1955 ninth consecutive peak year. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1956, 48, № 1, 143—157, 170 (англ.)

Приведены следующие данные ежегодной производительности всех цементных з-дов США за последние 8 лет: 1948 г.— 40 529 308 *т*, 1949 г.— 41 172 794 *т*, 1950 г.— 43 256 212 *т*, 1951 г.— 44 817 807 *т*, 1952 г.— 45 158 292 *т*, 1953 г.— 45 712 234 *т*, 1954 г.— 46 799 332 *т*, 1955 г.— 48 054 000 *т*. В. Г.

75784. **Современное состояние промышленности вяжущих материалов и ее дальнейшее развитие по пятилетнему плану. Гжимек, Невядомский** (Dotychczasowy stan przemysłu materiałow wiążących i dalszy jego rozwoj w Planie Pięcioletnim. Grzymek Jerzy, Niewiadomski Jerzy), Cement. Wapno. Gips, 1956, 12, № 4, 70—89 (польск.)

Обзор. Е. С.

75785. **К вопросу развития цементной промышленности в южной части Сахалина. Остапенко В. Е.**, Сообщ. Сахалинск. фил. АН СССР, 1955, вып. 2, 87—93

75786. **Обзор и перспективы канадской цементной промышленности. Троффер** (Review and forecast of the Canadian cement industry. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1956, 48, № 8, 68, 70, 72 (англ.)

По официальным данным, в течение 10 месяцев

1955 г. выработано 3 399 050 *т* цемента, т. е. на 12% больше, чем выработано в течение тех же 10 месяцев 1954 г. В. Г.

75787. **Современное состояние цементной промышленности [Японии]. Мацусима** (最近のセメント工業の現狀. 松島清重), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 701, 646—647 (япон.)

75788. **Физико-химические процессы, определяющие сцепление в дорожном строительстве. Рейс, Сентро** (Aspects physico-chimiques de l'adhésion dans l'industrie routière. Reis Th., Ceintrey N.), Techn. mod.— constr., 1954, **9**, № 6, 9—16 (франц.)

Обзор и теоретич. исследование явлений, происходящих на поверхности и в пограничных слоях; особое внимание уделено смачиванию и влияющим на него факторам (состояние поверхности, состав твердого тела, характер смачивающей жидкости и др. свойств). Библ. 94 назв. З. Б.

75789. **О методике измерения тепла гидратации цементов. Грюнер, Гаца** (O metodach pomiaru ciepła hydratacji cementów. Grüner Małgorzata, Gaca Witold), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 4, 95—99 (польск.)

Разработан вариант метода измерения тепла гидратации цементов по теплотам растворения, выполняемый с помощью сосуда Дьюара, наполненного смесью азотной и плавиковой к-т (последней 8 *мл* в 425 *г*), в котором вращается мешалка со скоростью 600 об/мин. Измерение т-р производится термометром Бекмана. Расчет количества тепла растворения производится по формуле: $Q = t_{погр.} K / C_{прок.}$ В этой ф-ле $t_{попр}$ означает установившуюся постоянную т-ру с поправкой на среднюю величину из ряда 5-минутных интервалов наблюдения; $C_{прок.}$ — кол-во цемента в пересчете на в-во, прокаленное при 900° (для водн. р-ров после предварительного высушивания при 150°). Е. С.

75790. **Определение удельной поверхности пасты в производстве портландцемента. Вилас** (Determinación de la superficie especifica de la pasta en la fabricación del cemento portland. Vilas Arturo), Cemento-hormigón, 1956, **22**, № 265, 138—139 (исп.)

Метод определения уд. поверхности пасты цементного клинкера заключается в добавлении 1,3 *мл* воды к навеске высушенной пасты (2 г), затем в обработке ее 100 *мл* дистилл. воды + 20 *мл* 0,07 *н* р-ра уксуснокислого натрия (NaO_x); спустя 30 мин. пасту фильтруют через асбестовый фильтр, к фильтрату добавляют 10 *г* NH_4Cl и полученный осадок вновь отфильтровывают через бумажный фильтр. В фильтрате определяют оставшийся NaO_x титрованием перманганатом К. Разница представляет собой поглощенный пастой NaO_x; кол-во поглощенного NaO_x пропорционально уд. поверхности пасты. Для определения уд. поверхности исследуемой пасты предварительно строят градуировочную прямую в координатах: уд. поверхность (*см²/г*)— кол-во поглощенного р-ра NaO_x (*мл*). С. Г.

75791. **Изучение взаимодействия цемента с заполнителями. XXI. Реагирующая способность различных кремнеземистых материалов и связь ее с расширением строительных растворов. Гаскин, Джонс, Вивиан. XXII. Влияние тонкоизмельченного опала на расширение раствора. Беннетт, Вивиан. XXIII. Влияние нагрузки на расширение балочек из раствора. Мак-Гауан, Вивиан. XXIV. Восстановление трещиноватого раствора, поврежденного в результате реакций заполнителя с щелочами цемента. Робертс, Вивиан** (Studies in cement-aggregate reaction. XXI. The reactivity of various forms of silica in relation to the expansion of mortar bars. Gaskin A. J., Jones R. H., Vivian H. E. XXII. The effect of fine-ground opaline material on mortar expansion. Bennett I. C., Vivian H. E. XXIII. The effect of superincumbent load on mortar bar expansion. McGowan J. K., Vivian H. E. XXIV. The restoration of cracked mortar which has deteriorated through alkali-aggregate reaction. Roberts J. A., Vivian H. E.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 1, 78—87, 88—93, 94—99, 100—104 (англ.)

XXI. В опытах использовались заполнители из различных кремнеземистых материалов (опала, халцедона, кварцевого песка и их смеси), а также из искусств. материалов (кристобалита, тридимита, стекла пирекс). Р-р приготовляли на двух цементах — высокощелочном, содержащем K_2O 0,81 и Na_2O 0,45%, и малощелочном, в котором содержалось K_2O 0,22%. Состав р-ра 1 : 2 (цемент : песок) при В/Ц=0,5. Балочки хранились в закрытом сосуде над водой при 15 и 43°. Расширение образцов определялось в возрасте 0,5; 1; 2; 3; 4 лет. Активность различных кремнеземистых материалов с щелочами зависит от размера кристаллов кремнезема. Из исследуемых материалов только р-р на кристаллич. кварце не обнаруживал деформаций расширения. Введением в р-р пуццолановых добавок можно регулировать р-ции взаимодействия заполнителей с щелочами в цементе.

XXII. В опытах использовался цемент с большим содержанием щелочей (в%): Na_2O 0,45 и K_2O 0,81. Р-р приготовляется на кварцевом песке, к которому добавлялось 5% раздробленных и отсеянных фракций опала, реагирующего с щелочами цемента. Образцы балочек 2,5 × 2,5 × 25 *см* готовились из р-ра состава 1 : 2 (цемент : заполнитель) при В/Ц = 0,5. Образцы хранились в закрытом сосуде над водой при комнатной т-ре. Часть цемента 20—40% заменялась тонкоизмельченным кварцем и опалом. Величина расширения образцов и прочность при растяжении определялись в возрасте более года. Опыты показали, что тонкоизмельченные частицы опала характеризуются пуццоланич. свойствами и введение их в большом кол-ве в р-р предохраняет его как от ненормального расширения, так и от образования трещин. Введение в р-р измельченного опала содействовало также повышению прочности р-ра, тогда как добавка измельченного кварца являлась лишь добавкой, отощающей цемент. Если опал подвергать обжигу при т-рах до 900° и применять в качестве заполнителя, то обнаруживается тенденция уменьшения в р-ре деформаций расширения. При применении таким образом обожженного материала в качестве пуццолановой добавки уменьшается эффективность этой добавки как регулятора р-ции взаимодействия цемента с заполнителем. Кол-во вводимого в р-р измельченного опала зависит от реагирующей способности используемого заполнителя с цементом.

XXIII. Балочки 2,5 × 2,5 × 25 *см* из р-ра хранились в закрытом сосуде над водой в вертикальном положении. В целях ограничения расширения их в вертикальном направлении к верхней части образцов прикладывались различные нагрузки 0,453; 2,265; 4,53; 9,06 и 21,65 *кг*. Р-р приготовлялся на цементе с большим содержанием щелочей (K_2O 0,81 и Na_2O 0,45%) и заполнителе — кварцевом песке, к которому было добавлено 5% зерен опала. Контрольные образцы изготовлялись на том же цементе с заполнителем, не реагирующим с цементом. Состав р-ра 1 : 2 (цемент : заполнитель) при В/Ц=0,5. Возраст испытываемых образцов 84—364 суток. Величина нагрузки оказывает влияние на ход р-ции заполнителя с цементом и на величину расширения р-ра, на начало образования трещин, их распространение и характер. Ширина раскрытия трещин и их число уменьшаются с увеличением нагрузки. Содержание щелочей в р-ре оказывает большое влияние на величину деформаций расширения.

XXIV. Образцы получены из р-ра, приготовленного

на цементе с большим содержанием щелочей и заполнителе, в котором были зерна опала, реагирующие с щелочами цемента. Состав р-ра 1 : 2 (цемент : заполнитель) при В/Ц = 0,5. Опыты проведены на образцах балочек 2,5 × 2,5 × 7,5 *см*. После 6 месяцев хранения растрескавшиеся образцы цементировались различными р-рами и вновь выдерживались во влажных условиях. Для цементации применялись р-р $Ca(NO_3)_2$ (109 *г/л*) с последующим нагнетанием р-ра Na_2SiO_3 и один р-р Na_2SiO_3 уд. в. 1,41, разб. водой в отношении 2 : 1 по объемам. Р-р нагнетался в трещины под давл. 6,3 *кг/см²*. Наблюдения под микроскопом показали, что трещины в образцах как с поверхности, так и внутри хорошо заполнялись р-ром Na_2SiO_3. В зацементированных образцах снизилась водопроницаемость р-ра. Из исследуемых р-ров наиболее эффективным для цементации является р-р Na_2SiO_3. Опыты показали, что цементацией можно восстановить прочность р-ра, поврежденного вследствие расширения его под влиянием р-ций заполнителя с щелочами цемента. П. З.

75792. **Зависимость между гидратацией гидравлических вяжущих и прочностью заполнителей. Монден** (Relation entre l'hydratation des liants hydrauliques et les résistances mécaniques des conglomérats. (F. Campus). Mondin Charles), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 485, 49—50 (франц.)

Приведен краткий обзор работ и ф-лы для расчета прочности р-ра и бетона при сжатии в зависимости от степени гидратации цемента. Необходимо максим. увеличивать степень использования цемента за счет увеличения тонкости его помола, твердения бетона под водой, введения $CaCl_2$ и т. д. И. С.

75793. **Применение глиноземистого цемента. Гаррис** (Applications of high alumina cement. Harris P. H.), Engng J., 1956, **39**, № 3, 219—222 (англ.)

В Канаде за последнее время увеличилось использование глиноземистого цемента (ГЦ) для приготовления огнеупорных, теплоизоляционных и устойчивых против хим. воздействия бетонов. Значительное тепловыделение ГЦ отрицательно влияет на конечную прочность бетона, поэтому рекомендуется после укладки в течение 24 час. поливать бетон холодной водой. В жаркую погоду перед приготовлением бетона необходимо охлаждать наполнитель холодной водой. ГЦ используется там, где требуется высокая стойкость к воздействию агрессивных вод. ГЦ используется также для приготовления огнеупорных бетонов. В. Г.

75794. **Проблемы рекристаллизации глиноземистого цемента. II, III. Брзакович** (Problemi rekristalizacije aluminatnog-Lafarge cementa. II, III. Brzakovic Predrag), Tehnika, 1955, **10**, № 10, 1392—1396; № 11, 1576—1579 (хорв.)

II. Описаны физ.-мех. свойства, технология произ-ва и условия применения глиноземистого цемента.

III. Непостоянство свойств бетонов на глиноземистом цементе объясняется явлением его рекристаллизации. Она вызывается переходом гидратированных компонентов из неустойчивого в устойчивое состояние. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 62357. Е. С.

75795. **Исследование пуццолановых материалов. III. Пуццолановые материалы как добавка к портландцементам. Нагаи, Оцука, Исии** (セメント混合材としてのフライアッシユの諸性質. セメント混合材の研究. 第3報. 永井彰一郎, 大塚淳, 石井淳美), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 715, 573—579 (япон.; рез. англ.)

Исследованию подверглись три типа летучей золы электростанций, охлажденная в воде зола каменного угля и два типа природных пуццолан. Исследование проводилось путем изучения адсорбции пуццолан на глине, электронномикроскопич. наблюдений, а также определения разбухания добавок в дистилл. и известковой водах, испытания прочности на сжатие и изгиб в известковом р-ре 1 : 2 и определения водоотделения теста. Получены данные, характеризующие исследованные материалы. Часть II см. РЖХим, 1956, 62366. В. Т.

75796. **Рассмотрение вопросов обработки природных пуццолан. Часть II. Механика термической активизации. Бауэр** (Technical considerations in natural pozzolan production. Part II. Mechanics of thermal activation. Bauer Wolf G.), Pit and Quarry, 1954, **47**, № 5, 83—86 (англ.)

Все природные пуццоланы, активность которых по отношению к извести может быть вызвана или повышена тепловой обработкой, содержат химически связанную воду в кол-ве 6—14%. Для большинства пуццолановых в-в удаление этой воды уменьшает показатель преломления и плотность. Активизация материала может рассматриваться как дегидратация его, происходящая без разрушения или с разрушением исходной кристаллич. решетки. Нагревание выше оптимальных т-ры и времени уменьшает активность пуццолан благодаря перекристаллизации, образованию стекловидных форм и образованию связей между активным кремнеземом и другими к-тами и основаниями. Оптимальная т-ра обжига глинистых минералов различна: для каолинита ~ 650°, для бентонита 980°, а для монтмориллонита в пределах 650—980°. Размер частиц, их зерновой состав и форма в значительной мере определяют физ. свойства пуццолановых материалов, их способность к абсорбции воды, вязкость, водопроницаемость, плотность. Для пуццолановых материалов желательно наличие частиц субмикроскопич. размеров. Обычно пуццоланы измельчаются до тонины, характеризуемой уд. поверхностью 3000—12 000 *см²/г*, диатомиты характеризуются более высокой дисперсностью — 20 000 *см²/г*. Дано описание процесса обработки пуццолан из диатомитов, глин и глинистых сланцев. Часть I см. РЖГеология, 1956, 3341. П. З.

75797. **Пуццолана. Технические условия на изготовление и применение легких бетонов на пуццолановом заполнителе.**— (La pouzzolane et les conditions d'exécution et d'emploi des bétons légers de pouzzolane.—), Bâtiment, 1955, **92**, № 38, 13 (франц.)

Приведены хим. состав, кажущаяся плотность и гранулометрич. состав пуццоланового заполнителя, состав бетона, способ его изготовления и укладки, условия хранения и область применения. Хим. состав (в %): SiO_2 43—55, Al_2O_3 12—24, Fe_2O_3 8—20. Кажущаяся плотность 0,75—0,90. Крупность заполнителя до 40 *мм*. В качестве вяжущего рекомендуется применять портландцемент высоких марок или быстротвердеющий портландцемент. Расход цемента 150—250 *кг/м³*. При укладке рекомендуется применять высокочастотное вибрирование (5000—6000 кол/мин). Бетон должен твердеть ⩾ 4 недель. Рекомендуется применять его как теплоизоляционный материал. И. С.

75798. **Влияние качества портландцементного клинкера на прочность шлакопортландцемента в начальные сроки твердения. Блондьо** (Influence de la qualité du clinker à ciment portland sur les résistances initiales du ciment de haut fourneau. Blondiau Léon), Silicates industr., 1956, **21**, № 2, 74—81 (франц.)

Исследовано влияние КН портландцемента на прочность в ранние сроки и сульфатостойкость шлакопортландцемента. Применение цемента с КН, близким к единице, не увеличивает прочность цемента в начальные сроки и снижает сульфатостойкость. Наиболее подходящий клинкер должен иметь КН = 0,90, C_3A~13%. И. С.

75799. **Расширение применения доменных шлаков при изготовлении цемента. Мари** (Extension de l'emploi en cimenterie des laitiers de hauts fourneaux. Confé-

rence. M a r y M.), Travaux, 1955, **39**, № 251, 743—744 (франц.)

Приводятся данные по использованию во Франции гранулированных доменных шлаков для изготовления цемента. Описывается характеристика получаемого при этом цемента, его поведение в условиях воздействия минерализаторов, а также механич. оборудование для помола шлака. Даются технико-экономич. показатели произ-ва цемента при применении доменного шлака. М. С.

75800. **Активность гранулированных кислых доменных шлаков, применяемых для производства гидравлических вяжущих материалов. М а л и н о в с к и й** (Aktywność granulowanych, kwaśnych żużli wielkopiecewych stosowanych do produkcij spoiw hydraulicznych. M a l i n o w s k i R o m a n), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 4, 90—95 (польск.)

Сравнение фактич. активности шлаков с определяемой по модулям подтверждает положительное значение кремнеземистого модуля для их оценки. Активными можно считать шлаки с кремнеземистым модулем $4 > M_k > 2$ и модулем основности $1{,}3 > M > 0{,}85$, либо с тем же кремнеземистым модулем и коэфф. активности $2{,}3 > F > 1{,}5$. Треугольная диаграмма $CaO(+MgO)$ — Al_2O_3—SiO_2 хорошо выражает взаимозависимость между хим. составом и потенциальной активностью шлака. Действующие польские нормы на шлаки следует пересмотреть, учтя при этом советский ГОСТ 3476 52. Е. С.

75801. **Обкладка труб раствором. И в а ц у к а** (水道鑄管のモルタルライニングに關する研究. 岩塚良三), 土木學會誌, Добоку гаккайси, J. Japan Soc. Civil. Engrs, 1955, **40**, № 7, 1—7 (япон.)

75802. **Новое в обжиге клинкера во вращающейся печи. М у с я л и к** (Nowe poglądy na wypalanie klinkru w piecu obrotowym. M u s i a l i k M i e c z y s ł a w), Cement. Wapno. Gips., 1956, **12**, № 5, 114—119 (польск.)

75803. **Теплотехнические испытания центрифугированных силикатных блоков. У ш к о в Ф. В., Ш в а р ц з а й д М. С., И ж е в с к а я Г. М.** В сб.: Автоклав. материалы и изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1956, 30—38

Силикатные блоки средних размеров (объемом до 0,25—0,3 *м*³) изготовляли методом центрифугирования, позволяющим получать без вкладышей пустотелые изделия высокой прочности и правильной формы; $\sigma_{сж}$ 600—800 *кг/см*². Полость блока до или после автоклавной обработки заполняется утеплителем, в качестве которого используются ячеистые материалы, минер. вата и войлок, легкие засыпки и др. Определение теплоизоляционных свойств силикатных блоков было осуществлено на электромодели и на стенке, выполненной в натуральную величину по толщине при различных перепадах т-р внутреннего и наружного воздуха. Установлено, что стена из центрифугированных пустотелых блоков сечением 30 × 30 *см*, утепленных минер. ватой, имеет общее термич. сопротивление 1,10 *час·м*² *град/ккал*, что отвечает требованиям, предъявляемым к наружным стенам с учетом климатич. условий Москвы. Стены подобного типа могут использоваться для жилых и гражданских зданий. При тщательном выполнении кладки обеспечивается необходимая степень воздухонепроницаемости. Г. М.

75804. **Современная цементная шахтная печь. Ш п о н** (Modern cement shaft kiln has low installation cost. S p o h n E b e r h a r d), Rock Prod., 1955, **58**, № 9, 58—60, 62, 65, 67 (англ.)

Описана шахтная печь для обжига клинкера с усовершенствованными загрузочным шнековым питателем и разгрузочным механизмом, представляющим двойную вращающуюся колосниковую решетку винтового типа. Введение описанного усовершенствования позволяет снизить расход топлива с 100 *ккал* до 960 *ккал* на 1 *кг* клинкера. Послойная загрузка обеспечивает равномерное распределение воздуха по всему сечению печи. В. Г.

75805. **Определение постоянных параметров в уравнении Боломея. К у ч и н с к и й** (Wyznaczanie stałych parametrów we wzorze Bolomeya. K u c z y ń s k i W ł a d y s ł a w), Inż-ia i budown., 1956, **13**, № 3, 92—95 (польск.)

Приводятся аналитич. и графич. способы подсчета величин *A* и *a* в ур-нии Боломея, применяемом для определения прочности бетона. Е. С.

75806. **Огнеупорный бетон (из новых исследований, проведенных в Советском Союзе). Х а р а д а** (耐火コンクリート.最近のソ連の研究より.原田千三), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито. Cement and Concrete, 1955, № 105, 24—27; 1956, № 108, 28—33 (япон.)

75807. **Использование зольной пыли для изготовления бетона. К о с а к а** (フライアッシュをコンクリートに. 小坂賢二), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, 1954, № 8, 23—24 (япон.)

Предлагается использовать золу электростанций для изготовления бетона, частично заменяя ею цемент. М. Г

75808. **«Препактбетон» и возможности его применения в строительстве туннелей. Т и ш е р** («Prepaktbeton» a možnosti jeho použití v tunelovém stavitelství. T i s c h e r J a n), Inžen. stavby, 1956, **4**, № 4, 181—184 (чеш.; рез. русс., нем.)

Применяемый в США для целей бетонирования способом нагнетания в пустоты «препактбетон» имеет следующий примерный состав (в *кг*): щебня с величиной зерен 15—80 *мм* 1522 (равно 58 об. %); портландцемента 263; летучей золы 87; песка размером зерен 0,1—1,00 *мм* 350; воды 175 *л*; пластификатора, содержащего некоторое кол-во алюминиевого порошка, 3. Е. С.

75809. **Требования и нормы на напряженный бетон в некоторых странах. Г ж е г о ж е в с к и й** (Przepisy i normy dla betonu sprężonego w niektórych krajach. G r z e g o r z e w s k i W i k t o r), Inż-ia i budown., 1956, **13**, № 3, 75—81 (польск.)

Сопоставление польских норм с бельгийскими, германскими, французскими, английскими, итальянскими, голландскими и американскими приводит к целесообразности установления международных норм Е. С

75810. **Влияние возраста на бетоны с глиноземистым цементом. М а т и ч** (Утицаj старости на бетоне са алуминатним цементом. М а т и ћ В и д а н), Изградња, 1956, **10**, № 1, 3—9 (серб.)

Прочность глиноземистого (бокситового или плавленого) цемента со временем понижается, уменьшаясь за 5 лет 3 мес. на 50%, после чего уменьшение прочности почти прекращается, что позволяет получать необходимую прочность сооружений, применяя бетон удвоенной прочности. Е. Р.

75811. **Литье бетона. Теория и практика. Ф и с к о** (Støping av betong om vinteren. Teori og praksis RILEM, København 12.—18 febr. 1956. F i s k a a O d d M.), Tekn. ukebl., 1956, **103**, № 17, 394—398 (норв.)

Изложение докладов на конференции Международного союза лабораторий по испытанию строительных материалов и конструкций в Копенгагене (Дания) 12—18 февраля 1956 г. К. Г.

75812. **Интенсивность сцепления битума с поверхностью частиц лёсса. Х а р ч е н к о В. А.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 59—65 (рез. казах.)

Коэфф. гидрофильности лёсса колеблется в пределах 0,98—1,04, что допускает его применение в качестве наполнителя при изготовлении асфальтового бетона. Конечная гидрофобизация лёсса достигается при увеличенной конц-ии битума в р-ре. Е. Ш.

75813. **Исследование слоистых крупнопанельных плит и их применение в строительстве. Фарбер С. Г.,** Сб. науч. тр. Харьковск. ин-та инж. коммун. стр-ва, 1954, № 5, 22—61

75814. **Свойства и применение минеральной пробки. Горяйнов К.,** Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 4, 6—7

Приводятся требования к минер. пробке. Обращается внимание на большую величину остаточных деформаций при работе пробки под длительной нагрузкой. Приведено несколько составов минер. пробки, пригодной для термоизоляции кровель и в качестве звукоизоляционных прокладок для устройства беспустотных полов по сплошному упругому основанию. Е. Ш.

75815. **Огневая калориферная установка для пропаривания железобетонных изделий,** Сельский строитель, 1956, № 6, 30.

75816. **Использование железобетона для изготовления аппаратуры бромной промышленности. Герман Ф. Ф.,** Хим. пром-сть, 1956, № 2, 105—106

На Перекопском бромном з-де были изготовлены два железобетонных адсорбера: один из монолитного бетона — для поглощения Br из бромо-воздушной смеси железными стружками (при этом образуется р-р бромисто-бромного железа с содержанием Br до 600 *г/л*); 2-й из сборных колец (царг) — для поглощения Br из той же смеси известковым молоком (при этом образуется р-р бромисто-бромного кальция). Оба адсорбера изготовлены из мелкозернистого бетона состава 1 : 3 (портландцемент марки 300 : речной песок) с последующим железнением внутренней поверхности. 3-летнее испытание адсорбера из монолитнгоо бетона и 2-летнее — адсорбера из сборных колец, в производственных условиях показало полное отсутствие каких-либо следов коррозии бетона. Г. К.

75817. **Развитие промышленности сборного железобетона. Марий** (L'évolution de l'industrie du béton manufacturé, Marill L.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955, (1956) № 482—483, 57—63 (франц.)

Рассмотрены основные задачи, стоящие перед промышленностью сборного железобетона, приведен перечень основных типов выпускаемых изделий и краткое описание механизмов для изготовления бетонной смеси и для формования изделий. Для изготовления бетонной смеси рекомендуется применять бетономешалки принудительного смешения периодич. или непрерывного действия. Большое значение придается дозированию воды. Водосодержание бетонной смеси контролируется по величине электрич. сопротивления бетонной смеси. Некоторые предприятия Франции, применявшие мокрый помол цемента, отказались от этого способа из экономич. соображений. Для формования блоков применяют различные станки производительностью от 300 до 10 000 шт. в сутки Панели площадью до 9 $м^2$ и весом до 5 *т* изготовляют способом вибрации с последующим пропариванием. Оборачиваемость форм составляет 4 часа. Для изготовления плит, бордюрных камней и т. п. получила применение машина BSH производительностью 150 *т* за смену. Расформовка, транспорт изделий на пропаривание, смазка форм производятся автоматически. Вибрирование и центрифугирование труб осуществляется машинами. Интересен датский способ формования труб вибрированием в сочетании с прессованием и американский способ, объединяющий центрифугирование и вибрирование. И. С.

75818. **Теоретические и экспериментальные исследования в области легкого железобетона. Якубович М. А.,** Бетон и железобетон, 1956, № 4, 126—130

Описание сооружений, выполненных из легкого железобетона на природных пористых заполнителях с анализом динамич. свойств бетонов и методов расчета конструкций. Приводятся результаты исследования работы пролетных строений (мостов) при динамич. воздействиях, а также результаты их исследования на выносливость. Установлено, что легкожелезобетонные пролетные строения при воздействии на них динамич. и ударных нагрузок работают примерно так же, как и конструкции из обычного железобетона. Г. К.

75819 П. **Способ получения синтетических слюд. Рейхман, Миддель** (Verfahren zur Herstellung von synthetischem Glimmer. Reichmann Reinhold, Middel Viktor) [Siemens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 915937, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8701 (нем.)]

Получение легко раскалывающихся больших плоских кристаллов синтетич. слюды из жидкого расплава соединений 1-, 2- и 3-валентных металлов таких, как K, Mg и Al, особенно в виде окислов, фторидов и фторида Si, характеризуется тем, что для плавки применяют тигли из материала с высоким содержанием SiO_2, наряду с Al_2O_3 и K_2O, причем содержание SiO_2 в нем превышает содержание SiO_2 в твердом фарфоре. При оценке состава следует учитывать разъедание материала тигля в процессе плавки. Г. М.

75820 П. **Прозрачные стеклянные детали** (Transparent glass elements) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Австрал. пат. 200701, 23.02.56

Патентуется способ изготовления прозрачных стеклянных деталей толщиной до 2 *мм*, формуемых из стекла с показателем преломления $\geqslant 2,1$. Хим. состав стекла (в вес. %): TiO_2 20—50; PbO 10—65; группа RO 0—45; ZnO 0—10; CdO 0—20; Bi_2O_3 0—5; PbO + + ZnO + группа RO 35—80; CdO + ZnO + группа RO 5—45; PbO + CdO + Bi_2O_3 10—70. Группа RO состоит из BaO, SrO, CaO, MgO. А. Б.

75821 П. **Неорганический конструкционный листовой материал. Бифелд, Армстронг** (Inorganic structural sheet material. Biefeld Lawrence P., Armstrong Marsnall C.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2712512, 5.07.55

Гибкий листовой материал на основе неорганич. цементов получается из шлама, представляющего собой смесь воды с MgO и $MgSO_4$ в отношении 3—9 мол. эквив. MgO на 1 мол. эквив. $MgSO_4$; при этом образуется магнезиальный цемент, содержащий 2—8 вес. ч. соединений Si на 1 вес. ч. MgO. Шлам набрызгивается в один или несколько слоев толщиной <1,6 *мм* на поверхность, с которой они легко снимаются и сочетаются со стеклянной тканью с открытыми ячейками. С. И.

75822 П. **Полые электроды для электрических стекловаренных печей по производству стекловолокна** (Hohle Electrode für elektrische Glasschmelzöfen, insbesondere Glasspinnöfen) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain]. Пат. ФРГ 941383, 12.04.56

Предлагается полый электрод цилиндрич. или иной формы, снабженный устройством для охлаждения, причем охлаждающее в-во непосредственно не входит в соприкосновение с материалом электрода. Кроме того, предусмотрена возможность заполнения пространства между самим электродом и устройством для охлаждения (система концентрич. труб) соответствующим теплоизоляционным материалом, могущим служить при заданных т-рах. Вместе с тем электрод, выполненный из стали или других металлов или сплавов, отличается тем, что он снаружи снабжен сменяемой оболочкой из теплопроводного и токопроводящего материала, выбранного соответственно типу стекла (спец. сталь, графит, благородные металлы и т. п.). При этом различие в коэфф. расширения оболочки и электрода учитывается наличием соответствующей винтовой нарезки, с помощью которой они соединяются. М. С.

75823 П. Способ загрузки плавильных печей, в частности стекловаренных (Dispositif de chargement pour fours de fusion, en particulier pour fours à fondre le verre) [A.-G. der Gerrecheimer Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heye]. Франц. пат. 1082054, 27.12.54 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 2, 105 (франц.)]

Шихта попадает на наклонную плоскость, разделенную перегородками на несколько секций и расположенную над зеркалом стекломассы у загрузочного кармана. Наклонная плоскость с помощью электромагнитного вибратора вибрирует с двумя периодами и амплитудами: частая вибрация (50—100 пер/сек) с малой амплитудой и медленная вибрация с большей амплитудой, что обеспечивает поступательное движение шихты. Данный способ обусловливает образование равномерного слоя шихты на зеркале стекломассы. М. С.

75824 П. Способ и аппарат для вытягивания стекла. Бришар (Process of and apparatus for drawing glass. Brichard Edgard) [Union des Verreries Mecaniques Belges Soc. An.]. Пат. США 2726486, 13.12.55

Описан способ вертикального вытягивания листового стекла со свободной поверхности стекломассы ванной печи при одновременном отсосе воздуха из шахты вблизи поверхности стекломассы. Воздух отсасывается со скоростью, достаточной для поддержания такого же низкого давления в наружной зоне, как и давления во внутренней зоне, примыкающей непосредственно к основанию листа. Отсос воздуха имеет целью устранить воздушные потоки, направляющиеся снаружи вниз к внутренней зоне. Аппарат для вертикального вытягивания стекла включает шахту и вертикально расположенные над ней холодильники. Вытягивание осуществляется с помощью пары валиков, находящихся в шахте и расположенных горизонтально и параллельно листу стекла с двух противоположных сторон его. Каждый валик имеет с одной стороны отверстия, служащие для всасывания воздуха из шахты и создания низкого давления в зоне над валиками. А. Б.

75825 П. Метод и аппарат для перемешивания расплавленного стекла. Лабино (Method and apparatus for mixing molten glass. Labino Dominick) [L. O. F. Glass Fibers Co.]. Канад. пат. 513508, 7.06.55

Аппарат для перемешивания расплавленного стекла с целью увеличения его гомогенности состоит из цилиндрич. приемника с выпускным отверстием у дна и коаксиально расположенного внутреннего цилиндрич. приемника. Расплавленное стекло поступает во внутренний цилиндр, который вращается и имеет в своей нижней части множество мелких отверстий для вытекания стекла. Вытекающее тонкими струйками стекло перемешивается и попадает во внешний цилиндрич. приемник, обогреваемый электричеством, откуда через выпускное отверстие поступает на формование. Н. П.

75826 П. Аппарат для плавки стекла. Родс (Apparatus used in processing molten glass. Rhodes Edwin C.) [International Nickel Co. of Canada, Ltd]. Канад. пат. 513146, 24.05.55

Патентуется состав стержня и его покрытия для перемешивания расплавленной стекломассы при т-рах ~ 1400°. Стержень состоит (в %): Mo 50 и W 50 с малой добавкой Th как ингибитора кристаллизации. Указанный стержень имеет покрытие толщиной ~ 0,6 *мм* из Pt или сплава, состоящего (в %): Pt 90—80 с Rh 10—20. Н. П.

75827 П. Предварительное прессование гнутого стекла триплекс. Крейвенер (Preliminary pressing of bent laminated glass. Cravener Earl) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2714567, 2.08.55

Патентуется аппарат для предварительной термич. обработки гнутого стекла триплекс, состоящего из двух листов стекла, скленных прозрачным промежуточным слоем органич. в-ва. В аппарате имеется воздухонепроницаемый резиновый мешок, стенки которого покрыты слоем из электропроводящей резины. Быстрое открывание и герметичное запирание мешка при выгрузке и загрузке стекла обеспечивается посредством откачки воздуха из камеры через гибкий шланг. Электрич. ток подводится к электропроводящим слоям резины через стенки мешка и нагревает находящиеся там пакеты стекла триплекс. А. Б.

75828 П. Способ изготовления тонкостенных строительных деталей с прокладкой из стеклянного волокна. Дёлер (Verfahren zur Herstellung dünnwandiger, mit Glasfasereinlagen versehener Bauelemente. Doehler Hermann). Пат. ФРГ 928219, 26.05.55

Патентуется способ изготовления тонкостенных строительных деталей с прокладкой из стеклянного волокна (СВ), отличающийся тем, что один или несколько матов из неориентированного СВ диаметром до 0,025 *мм* формуются с помощью гипса в качестве связующего в плиту толщиной в несколько *мм*. До сих пор применяли гипсовые плиты толщиной 9 *мм*, обклеенные с двух сторон картоном. В то время как обычный гипс в связанном состоянии является хрупким материалом, легко разрушающимся при незначительном механич. нагружении, тонкие гипсовые пластины с прослойкой из СВ обладают гибкостью, высокой механич. прочностью и могут выдерживать значительные нагрузки в различных направлениях. Такие пластины могут применяться в строительном деле в качестве облицовочных плит. Преимуществом метода является простота его осуществления. Известен способ изготовления тонкостенных пластин и труб из цемента с прослойкой из СВ. При данном методе вместо цемента в качестве связующего применяется гипс. Цемент разъедает СВ, в случае же гипса разъедание не имеет места. В качестве примера приводится гипсовая плита общим весом 150 *г* толщиной 10 *мм* и площадью в 1 $м^2$, в которой укладываются 4 слоя из СВ диаметром от 0,015 до 0,018 *мм*. А. Б.

75829 П. Способ производства пружинящего, амортизирующего материала из стекловолокна. Буш (Process for manufacturing compressible glass fiber shock absorption material. Bush Joachim G.) [Vibradamp Corp.]. Канад. пат 513014, 17.05.55

Амортизирующий, пружинящий материал состоит из большого кол-ва наложенных друг на друга стеклянных волокон, образующих массу определенной плотности. Преобладающее кол-во этих волокон располагают параллельно одной и той же плоскости, а другую их часть располагают перпендикулярно к ней. Образованную таким образом волокнистую массу склеивают при помощи смолистого материала, нанесенного на поверхность волокон, которые связываются между собой в некоторых точках их соприкасания. Пружинящие характеристики массы стабилизируют путем приложения к ней равномерно сжимающего усилия. По своей величине это усилие должно быть большим по сравнению с усилием, необходимым для разрушения большей части указанных выше волокон, расположенных перпендикулярно к плоскости. В. З.

75830 П. Шлифованная поверхность стекла с защитным и стабилизирующим термореактивным силоксановым покрытием. Голдман (Ground glass surfaces with protective and stabilizing thermoset polysiloxane coating. Goldman Ernest A.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2719098, 27.09.55

Патентуется способ нанесения защитной силоксановой пленки на шлифованные поверхности прозрачных стеклянных деталей. На шлифованную поверхность стекла, имеющую неровности глубиной 1—2,5 μ, наносится ровный слой прозрачной термореактивной полисилоксановой смолы. Нанесенное защитное покрытие

сообщает стеклу прозрачность и делает его устойчивым к растрескиванию и к воздействию хим. агентов. А. Б.

75831 П. Метод и аппарат для шлифовки стекла. **Лавердисс** (Method and apparatus for grinding glass. Laverdisse Edmond) [Les Glaceries de la Sambre, Soc. An.]. Канад. пат. 517181, 4.10.55

Описаны метод и аппарат для шлифовки стекла, в котором подача абразивной пульпы к планшайбе, обрабатывающей нижнюю поверхность листа стекла, основана на использовании центробежной силы, отбрасывающей распыленную пульпу и пары воды на нижнюю поверхность листа стекла. Пульпа по трубопроводу подается к распыляющему соплу, направленному на нижнюю поверхность листа стекла, гидравлич. давлением или посредством сжатого воздуха. При использовании сжатого воздуха в трубопроводах предусмотрены клапаны для регулирования расхода воздуха, определяющего кол-во пульпы, распыляемой на поверхность стекла. А. Б.

75832 П. Высокотемпературный коэффициент сопротивления композиции, имеющей силикатное или боросиликатное покрытие. **Сюше, Нгуэн Тхиен Ци** (High temperature coefficient resistances, compositions and resistance formed there from having silicate or borosilicate coating thereon. Suchet Jacques, N'Guyen Thien-Chi). Пат. США 2720471, 11.10.55

Высокотемпературный стабильный отрицательный коэфф. сопротивления имеет спекшийся гомогенный материал, состоящий в основном из Mn_2O_3 и Ni_2O_3. Отношение между суммарным весом ионов Mn и ионов Ni в указанной композиции лежит между 1 и 4. Из общего веса указанной композиции 10—50 вес. % состоит из в-ва, выбранного из группы, состоящей из SiO_2 и Al_2O_3. Покрытие на всей поверхности материала состоит из в-ва, выбранного из группы силикатов Zn и Pb и боросиликатов. Н. П.

75833 П. Метод эмалирования алюминиевых изделий. **Капс, Ванден-Берг, Вудхаус** (Process for enameling aluminum. Kappes Walter R., Vanden Berg L., Russel V., Wodehouse Richard A., Jr) [Aluminum Co. of America]. Пат. США 2719796, 4.10.55

Метод заключается в обработке изделий водн. р-ром к-ты, содержащей (в вес. %): H_2CrO_4 2—4, H_2SO_4 10—25 при 70—100°, в течение 1—5 мин., затем в нанесении эмали с т. пл. $< 580°$ и в обжиге эмалированного изделия при т-ре в пределах 500—580°. И. М.

75834 П. Метод эмалирования изделий стекловидными эмалями. **Честер, Шрам** (Vitreous enamel base stock, vitreous enamelled articles and method. Cheter Allan E., Schram Irwin H., Jr) [Poor and Co.]. Канад. пат. 515282, 2.08.55

Патентуется метод, обеспечивающий адгезию эмали с железом, содержащим (в %): $C < 0{,}05$, $Mn < 0{,}30$, $P < 0{,}01$, $S < 0{,}025$. Перед эмалированием металл травится в р-ре, содержащем $Fe_2(SO_4)_3$, некоторое кол-во MnO_2, 4—8% H_2SO_4 и фосфат Li. После промывания в 0,05—1%-ном р-ре H_2SO_4 металл обрабатывают р-ром разб. H_3PO_4, содержащей Li_3PO_4, и неорганич. соединение S, которое при разложении дает на поверхности осадок элементарной S. Сверх этого слоя наносятся последовательно тонкие слои Sb и Ni. Эмаль наносится на Ni-слой. М. С.

75835 П. Химический состав проволоки для впаивания в стекло (Wire composition for sealing into glass) [Stand rd Telephones and Cables Pty. Ltd]. Австрал. пат. 200704, 23.02.56

Патентуется хим. состав проволоки для образования воздухонепроницаемого спая со свинцовым стеклом. Внутренний сердечник проволоки состоит из сплава никеля с железом, наружная оболочка — из красной Cu. Указаны процентное содержание Ni в сплаве и процентное содержание Cu по отношению к весу всей проволоки. А. Б.

75836 П. Получение жженого гипса по способу водного раствора при нормальном давлении. **Матида, Ёнэяма** (常壓水溶液法に依る燒石膏製造法. 町田和夫，米山昭）徳山曹達株式會社， [Токуяма сода кабусики кайся.]. Япон. пат. 5621, 6.09.54

Природный гипс смешивают с водн. р-ром одной или нескольких таких солей, как NaCl, квасцы и $MgCl_2$ и все это подогревают при постоянном давлении. В целях ускорения образования полуводн. гипса к смеси добавляют соли пектиновой к-ты, продукты гидролиза пектина, небольшое кол-во яблочного сока и сока цитрусовых плодов. М. Г

75837 П. Производство доломитового клинкера. **Кадзивара** (ドロマイトリンカーの製造方法. 梶原政夫). Япон. пат. 3688, 23.06.54

Размельченный доломит обжигают при высокой т-ре во вращающейся печи, используя в качестве топлива тяжелые масла, газ, угольную пыль или же их смесь. Одновременно с поступлением доломита вдувают порошок окиси магния или же порошок, содержащий окись магния и железа. На поверхности зерен клинкера образуется пленка, содержащая окись магния, магнезиоферрит ($MgO \cdot Fe_2O_3$), кордиерит ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), энстатит ($MgO \cdot SiO_2$) и форстерит ($2MgO \cdot SiO_2$). М. Г.

См. также: Стекло 74231, 74309, 74310, 74312. Керамика строительная 77122. Вяжущие материалы 75268, 76940, 77035, 77091. История 73963. Др. вопр. 74176, 74183

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

75838. К вопросу о замене сидерита губчатым железом в производстве водорода. **Кириллов И. П., Демидов В. А.**, Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 72—73

Для предотвращения снижения активности губчатого железа (I) в произ-ве водорода железо-паровым способом вследствие процессов рекристаллизации и спекания контактной массы из I проведены сравнительные испытания I и сидерита (II) при пониженной т-ре (600°). Установлено, что в этих условиях контактная масса из II быстро и весьма резко снижает свою активность, что объясняется созданием неблагоприятных кинетич. условий в период восстановления. В то же время контактная масса из I при 600° показала значительно большую активность, чем из II, причем после нескольких периодов эта активность оставалась практически неизменной. А. Р.

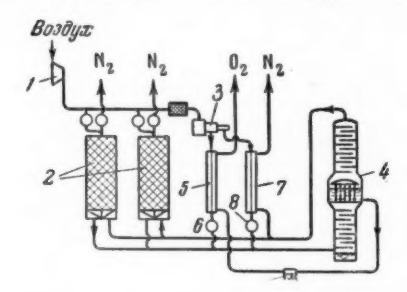
75839 П. Разделение газовых смесей. **Этьенн** (Separation of gaseous mixtures. Etienne Alfred) [L'Air Liquide]. Пат. США 2729954, 10.01.56

Способ разделения газовых смесей (преимущественно бинарных), компоненты которых обладают небольшой относительной летучестью, отличается применением двух ректификационных колонн, работающих под различными давлениями, и циркуляцией одного из продуктов разделения. Газовая смесь в состоянии насыщения или частично ожиженная вводится в колонну высокого давления А, где происходит предварительное ее разделение с получением дистиллата, богатого легколетучим компонентом, и кубовой жидкости, обогащенной тяжелолетучим компонентом. Дистиллат из А направляется в змеевик испарителя колонны низкого давления В, где сжижается, отдавая теплоту конденсации кипящей в кубе жидкости, а затем дросселируется в верхнюю часть колонны В. Жидкость из куба колонны А также дросселируется в В. Продуктами разделения колонны В являются технически чистые компоненты исходной смеси.

Дистиллат колонны В выводится через теплообменники С и В, где он нагревается, после чего часть продукта сжимается компрессором, охлаждается в D и поступает в змеевик испарителя колонны А, где происходит конденсация: выделяющееся тепло обеспечивает кипение жидкости в кубе колонны А и ее работу. Образовавшаяся в змеевике жидкость переохлаждается в С и распределяется по двум направлениям: одна ее часть поступает в межтрубное пространство конденсатора колонны А, образуя флегму в трубках конденсатора, необходимую для работы А; другая часть используется для орошения В. Представлены варианты схемы, в одном из которых для циркуляции используется продукт, обогащенный тяжелолетучим компонентом Ю. П.

75840 П. Разделение воздуха сжижением и ректификацией. Вухерер, Беккер (Method for fractionating air by liquefaction and rectification. Wucherer Johannes, Becker Rudolf) [Linde's Eismaschinen Akt.-Ges.]. Пат. США 2712738, 12.07.55

Воздух (В) сжимается турбокомпрессором *1* и распределяется по двум направлениям: одна часть В поступает в регенераторы *2*, а другая — в трехступенчатый компрессор *3*. Из *2* поток В направляется в нижнюю колонну воздухоразделительного аппарата *4*; после



2-й ступени *3* часть В проходит через теплообменник *5*, дросселируется через вентиль *6* и присоединяется к В, идущему из регенераторов *2*; после 3-й ступени *3* В поступает в теплообменник *7*, дросселируется через вентиль *8* и присоединяется к потоку В, идущему в нижнюю колонну аппарата *4*. Газообразный N_2 из верхней колонны аппарата *4* выводится через *2* и теплообменник *7*; жидкий O_2 поступает в насос *9* и под давлением испаряется и нагревается в *5*, откуда и выводится под нужным давлением. Ю. П.

75841 П. Процесс получения окиси углерода и водорода из метана или других углеводородов (Process for the production of carbon monoxide and hydrogen from meth ne of the like) [Koppers Ges.]. Англ. пат. 736600, 14.09.56

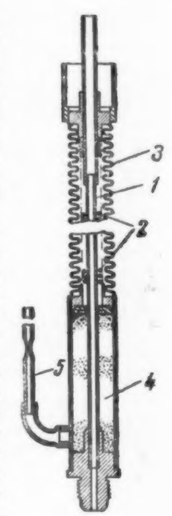
СО и H_2 получают в двухступенчатом процессе пропусканием смеси газов, содержащих углеводороды (метан) и кислород (или воздух), которые дозируются так, чтобы в 1-й ступени процесс протекал при недостатке кислорода и часть углеводородов окислялась во 2-й ступени. Наличие промежуточного объема между ступенями желательно, однако возможно осуществление обеих ступеней в одной трубчатой или башенной камере. Если продукт не должен содержать значительных кол-в азота, то следует применять кислород или обогащенный кислородом воздух и к исходной газовой смеси добавлять водяной пар. В 1-й ступени применяется никелевый (или кобальтовый) катализатор, который можно приготовить нанесением нитрата никеля на жженую магнезию с последующим нагреванием и обработкой водородом. Для 2-й ступени применяется железный катализатор, который приготовляется сплавлением смеси железных опилок с активаторами (напр., глиноземом), охлаждением и дроблением массы с последующим восстановлением ее в токе технич. водорода при 400—500°. А. Р.

75842 П. Метод и устройство для очистки газов (Methods and means of purifying gases) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 722034, 19.01.55

Очистка редких газов, водорода и азота от примесей кислорода и водяных паров осуществляется пропусканием этих газов над раздробленным инертным материалом с развитой поверхностью, на котором нанесен слой щел. металлов. Для нанесения тонкого слоя поглотителя газ пропускается над поверхностью расплавленного металла и смешивается с его парами. Парц. давление паров должно быть ~ 1 *мм* рт. ст., что соответствует т-ре жидкого лития 723°, натрия 439°, калия 341°, рубидия 297° и цезия 279°. Затем смесь пропускается через патрон с инертным материалом, на поверхности которого пары конденсируются с образованием мельчайшего высокоактивного порошка. Предлагается также прибор для обнаружения малых примесей водяных паров в газе путем охлаждения его до т-ры ниже точки росы. Прибор отличается тем, что медный диск, над которым продувается анализируемый газ, покрывается слоем ламповой сажи и охлаждается жидким воздухом. При наличии в газе водяных паров на поверхности диска образуется слой ледяных кристаллов, хорошо заметный на поверхности сажи. А. Р.

75843 П. Трубка для переливания сжиженных газов. Киз (Delivery tube for liquefied gases. Keyes Frederick G.) [Arthur D. Little, Inc.]. Пат. США 2722105, 1.11.55

Гибкая трубка состоит из внутренней металлич. трубки *1*, отделенной набивкой *2* из теплоизоляционного материала от наружной трубки *3*, выполненной в виде сильфона. У одного из концов гибкой трубки расположен патрон с адсорбентом *4*, непосредственно соприкасающимся с поверхностью *1*, благодаря чему т-ра его приближается к т-ре переливаемого сжиженного газа. Адсорбент служит для поддержания первоначального вакуума (создаваемого в процессе изготовления между *1* и *3*) путем присоединения к вакуумнасосу через отросток *5*. Ю. П.



См. также: 75936, 76896

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

75844. Поддержание и увеличение производительности водяных скважин. Льюис (Water well capacities-improving them and maintaining them. Lewis Harold L.), Plant Engng, 1956, **10**, № 2, 112—113 (англ.)

Для восстановления производительности скважины (глубина 32 *м*, диам. 600 *мм*) была проведена промывка ее р-ром $(NaPO_3)_6$ (750 *л*). После промывки дебит скважины возрос с 7 до 23 $м^3$ (на 1 *м* снижения уровня воды). Первые порции откачиваемой воды содержали до 200 *мг/л* Fe и до 50 *мг-экв/л* жесткости. Периодически производимые в дальнейшем промывки позволили поддерживать производительность скважины на уровне не ниже 88% ее начального значения. Г. К.

75845. Дистанционное управление на водопроводных станциях. Соша, Рожерс (Remote control in water works operations. Soscia B. L., Rogers M. E.),

Public Works, 1956, 87, № 2, 109—111, 139—140, 142—143 (англ.)

Приведены схемы дистанционного контроля и управления сетями городских водопроводов, включая пуск и остановку насосов и наблюдение за уровнем воды в резервуарах. Г. К.

75846. **Современное состояние водоподготовки. Хаусон** (Water treatment reaches high stage of development. Howson L. R.), Civil Engng, 1955, **25**, № 10, 104—109 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 55448.

75847. **Дискуссия по статье Блэка «Приготовление и применение активированной кремнекислоты». Гриффин** (Preparing and using activated silica by Black Carles A. Discussion. Griffin A. E.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, Part 2, № 5, R-132 (англ.)

Приводится описание непрерывного (прямоточного) метода приготовления золя активированной кремнекислоты при помощи Cl_2. Полученный р-р имеет pH порядка 7,0—8,5. Описанный процесс прошел многочисленные полупромышленные испытания и сейчас применяется в промышленном масштабе. См. РЖХим, 1956, 13775. О. М.

75848. **Озон. 2. Промышленное применение. Саксби** (Ozone. 2. Industrial applications. Saxby D. J.), Chem. and Process Engng, 1955, **36**, № 11, 387—389 (англ.)

Рассмотрены некоторые области применения озона для кондиционирования воздуха, дезинфекции и дезодорации холодильников, обработки воды, а также в хим. и пищевой пром-сти. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 29380. А. Р.

75849. **Фильтрование воды через диатомит. Баббитт, Бауман** (Practical studies on the filtration of water through diatomite. Babbitt Harold E., Baumann E. Robert), Municip. Utilities Mag., 1955, **93**, № 3, 26—32, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 53—54, 56—59 (англ.)

Описаны опыты по определению наиболее эффективного режима работы диатомитовых фильтров. См. также РЖХим, 1956, 20101. Г. К.

75850. **Фторидирование городской водопроводной воды. Грей** (Fluoridation of town water supply. Grey F. J.), Commonwealth Engr, 1955, **43**, № 3, 91—94 (англ.)

Водопроводная станция г. Биконсфилд в Тасмании, использующая поверхностную воду, производит ее фторидирование с 1953 г. В воду при помощи мембранных дозирующих насосов вводится р-р Na_2SiF_6. Конц-ия F доводится до 0,8 *мг/л*. Г. К.

75851. **Гигиеническое значение чистой воды. II. Тиман** (De betekenis van hygiënisch verantwoord drinkwater (II). Tieman G. W.), Oliën, vetten en Zeep, 1953, **37**, № 3, 32 (голл.)

Описано загрязнение воды бактериями. Часть I см. РЖХим, 1955, 55904. К. Г.

75852. **К вопросу о нормировании содержания анилина в общественных водоемах. Обухов П. Ф.** (Contribuţii la problema normării conţinutului de anilina din bazinele de utilitate publica. Obuhov P. F.), An. Rom.-Sov. Ser. igienă şi organiz. sanit., 1955, Ser. 3-a, **9**, № 4, 47—52 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 51775.

75853. **Применение единых методов при исследовании воды Боденского озера. Визер** (Die Anwendung einheitlicher Methoden bei der Untersuchung des Bodenseewassers. Wieser Erwin), Gas- und Wasserfach, 1956, **97**, № 6, 209—213 (нем.)

Указывается на необходимость применения единой методики анализа. Рекомендуется определять: жесткость с комплексоном *3*, хлориды — меркуриметрич. методом, нитраты — с натрий салицилатом, фенолы — с нитрозодиметиланилином; для бактериологич. контроля использовать мембранные фильтры. Конц-ия фенолов, доходящая в некоторых пунктах озера до 40 γ/*л*, побудила соответствующие насосные станции перейти от хлорирования к озонированию воды. Н. В.

75854. **Определение растворенного в воде кислорода при помощи платинового электрода. II. Работы Технологического института, штат Джорджия. Инголс** (Experience with solid platinum electrodes in the determination of dissolved oxygen. II. Georgia Institute of Technology studies. Ingols Robert S.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 1, 7—9 (англ.)

Вращающийся платиновый электрод можно рекомендовать для определения растворенного кислорода в воде с достаточным солесодержанием, но свободной от грубодисперсных примесей. Рекомендуемая скорость вращения электрода 600 об/мин; воспроизводимость результатов ±10%. Ч. I см. РЖХим, 1956, 20154. О. М.

75855. **Водоснабжение предприятий бумажной промышленности компании Кетчикан. Стантон** (Ketchikan pulp Co. Water storage and treatment. Stanton Roland J.), Tappi, 1955, **38**, № 11, A155—A156 (англ.)

Часть воды, забираемой из водохранилища, подается необработанной, другая (4750 *м³/час*) коагулируется алюминатом натрия (3,5 *мг/л*) и сульфатом алюминия (8,5 *мг/л*) при pH 5,2. При этом цветность воды снижается с 20—90 до 1—2 *мг/л*. Конц-ия Fe — до < 0,02 *мг/л*. Г. К.

75856. **Очистка воды для промышленных надобностей. IV. Бомби-Льопис** (Depuración industrial de aguas. (IV). Bombí Llopis J.), Ion, 1953, **13**, № 147, 583—585 (исп.)

Сообщение III см. РЖХим, 1955, 35188. З. Б.

75857. **Результаты полупроизводственных опытов по применению полифосфатов в распределительных системах. Бери** (Résultats d' expériences, faites à grande échelle, sur l'emploi des polyphosphates en distribution d'eau. Bury M. G.), Techn. eau, 1953, **7**, № 77, 9—18; № 78, 9—17 (франц.)

75858. **Накипеобразование. Морен** (Qu'est-ce que l'entartrage dont on ne sait encore que mitiger les effets. Maurin A.-J), Ingrs et techniciens, 1956, № 87, 69, 71, 73, 75 (франц.)

Рассмотрен состав накипей, образующихся при различных т-рах на поверхности металла. Приведены закономерности, количественно определяющие процессы накипеобразования и условия выделения твердой фазы $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ и $CaSO_4$. И. С.

75859. **Полный метод анализа производственной воды. Хейден** (Komplizierte Verfahren der Betriebswasseranalyse. Heiden K. von der), Z. Techn. Überwachungs-Vereines München, 1955, **7**, № 11, 412—414 (нем.)

Описаны известные методы определения O_2, SiO_2, CO_2, P_2O_5 и жесткости воды для питания котельных установок. А. З.

75860. **Повторное использование воды на бумажных фабриках. Амберг** (Re-use of water in pulp and paper mills. Amberg Herman R.), Tappi, 1955, **38**, № 11, A154—A155 (англ.)

К 1975 г. до 90% всех вод США (с доступной стоимостью получения) будут использованы для ирригации или пром-сти. Это, а также загрязнение рек сточными водами, заставляет переводить целлюлозно-бумажные предприятия на повторное использование сбрасываемых вод. Можно использовать промывные воды для приготовления р-ров, а также очищать в отстойниках и спец. фильтрах сточные воды и конденсаты. Г. К.

75861. **Обработка сточных вод кожевенных заводов. Саутгейт** (Treatment of waste water from tanneries. Southgate B. A.), Australas. Leather Trades Rev., 1954, **50**, № 601, 3—5, 7 (англ.)

Сточные воды (СВ) кожевенных з-дов имеют БПК 1000—2000 *мг/л* и содержат наряду с сульфидами много органич. в-в. Автор предлагает очищать такие СВ коагуляцией $FeCl_3$ или $Al_2(SO_4)_3$, предварительно снижая pH до 5,5 (добавлением серной к-ты). Расход $Al_2(SO_4)_3$ 0,330 *кг* на 1 $м^3$ воды. БПК снижается при коагуляции с 1200 *мг/л* до 44 *мг/л*, далее СВ могут быть доочищены на биофильтрах с последующим фильтрованием через песчаные фильтры. См. также РЖХим, 1954, 44136. Л. М.

75862. **Очистка рудничных сточных вод. Рапсон** (Purification of mine water in the free state. Rapson W. S.), Mining and Industr. Mag. S. Africa, 1955, **45**, № 9, 335—337 (англ.)

Рассматривается вопрос опреснения громадных кол-в соленых вод, выдаваемых на поверхность из рудников по добыче золота. В качестве возможных путей разрешения проблемы указываются гелиоопреснение, термич. и электронионитное. А. Ф.

75863. **О допустимых концентрациях солей в сточных водах, используемых в сельском хозяйстве. Ритман Г. А.,** Техн. информ. по водоснаб. и канализ. пром. предприятий. [Вып. 2], М., 1955, 30—31

Предлагаются следующие предельно допустимые конц-ии солей в сточных водах при очистке их на полях орошения или фильтрации, сооружаемых на хорошо проницаемых почвах (в *г/л*): Na_2CO_3 1, NaCl 2, Na_2SO_4 5 (для суммы солей предельно допустимые конц-ии должны быть уменьшены). Вода, содержащая $CaSO_4$, безвредна для орошения. А. Ф.

75864. **Рекомендуемые методы анализа промышленных сточных вод.**— (Recommended methods for the analysis of trade effluents.—), Analyst, 1956, **81**, № 958, 59—63 (англ.)

Описан метод разрушения органич. в-в в сточных водах, необходимый для последующего определения As и Cu. Пробу подкисляют конц. HNO_3 (+ 5 *мл* избытка) и упаривают до объема 5—10 *мл*; добавляют 2—3 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают до обильного появления паров SO_3. В присутствии обугленных органич. в-в и при коричневой окраске смеси добавляют еще 2 *мл* конц. HNO_3. К охлажд. р-ру прибавляют 10 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ и нагревают до образования паров, дистиллат отбрасывают, к остатку добавляют 10 *мл* воды и фильтруют; снова к остатку в дистилляционной колбе прибавляют 1 *мл* конц. HCl, нагревают, добавляют 5 *мл* горячей воды и фильтруют. Описанную операцию повторяют, объединенный фильтрат разбавляют до 100 *мл*. Параллельно ведут контрольный опыт. Кол-ва $\leqslant 10\ \gamma$ As определяют методом Тутцайта (восстановление до AsH_3, пропускание последнего через бумагу, пропитанную $HgCl_2$, и сравнение окраски пятна с эталонами); 0,4—100 *мг* As определяют гипофосфитным методом (восстановление до As°, отделение последнего фильтрованием и иодометрич. определение; мешают Hg, Se и Te); кол-во Cu $\leqslant 50\gamma$ определяют колориметрич. методом (в форме диэтилдитиокарбамата после экстракции CCl_4 из щел. р-ра в присутствии цитрата; в присутствии Bi вводят соответствующую поправку). Т. Л.

75865. **Промыватель газа, получающегося при метановом брожении осадков сточных вод. Пшиленцкий** (Płuczki do gazu z metanowej fermentacji osadów ściekowych. Przyłecki Henryk), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 10, Biul. inst. gosp. komunalnej. (польск.)

На основе изложенной ранее теории (см. РЖХим, 1956, 36873) произведен расчет газопромывателя. Г. К.

75866 П. **Обработка сточных вод, содержащих щелочные отходы. Мак-Интайр** (Treatment of alkaline waste waters. Mac-Intire Walter H.) [The University of Tennessee Research Corp.]. **Пат.** США 2697658, 21.12.54; 2697659, 21.12.54

Процесс обработки сточных вод (СВ), получающихся при сбраживании отходов бумажно-целлюлозных ф-к и содержащих щелочи и органич. примеси, состоит в добавлении к ним $CaCl_2$ и H_3PO_4. При этом образуется двузамещенный фосфат кальция, который осаждается вместе с суспендированными в СВ органич. примесями. Пат. 2697659 отличается тем, что вместо H_3PO_4 применяют суперфосфат. С. К.

См. также: Анализ 75256, 75262, 75265—75267, 75292, 75314, 75316, 75320, 75324, 75337, 75344, 75346, 75349, 75362, 75363, 75409. Св-ва примесей 74188. Образование гуминовых к-т 76481. Влияние звука на рост кристаллов 74263. Кинетика образования осадков 74363, 74366. Ур-ние седиментации 74603. Кинетика р-ции KCNO + NaOCl 74672. Теория ионного обмена 74584—74586, 74588, 74592; ионитовые мембраны 74590. Коррозия 74710, 76917, 76921. Утилизация и удаление отходов 75530, 76577, 76579, 76506, 75892. Аппараты и кип. 77076. Подготовка воды для пром. надобностей 76497

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

75867. **Запасы углерода и химическая промышленность. Ферреро** (Les sources de carbone et l'industrie chimique. Ferrero Paul), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 12, 1293—1301 (франц.; рез. голл., англ., нем.)

75868. **Развитие химического использования топлив в Италии. Падовани** (Die Entwicklung der chemischen Verwertung der Brennstoffe in Italien. Padovani Carlo), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 1—2, 1—9 (нем.)

Подобная характеристика состояния переработки твердых и жидких топлив. Б. Э.

75869. **Вопросы химической структуры каменного угля. Кревелен** (Het probleem van de chemische structuur van steenkool. Krevelen D. W. van), Geol. et mijnbouw., 1955, **17**, № 5, 117—128 (голл.)

75870. **Форма содержащихся в угле соединений хлора. I. Водная вытяжка из угля. Эджком** (State of combination of chlorine in coal I-extraction of coal with water. Edgcombe L. J.), Fuel, 1956, **35**, № 1, 38—48 (англ.)

Применяемая методика извлечения Cl из угля заключается в 3-х последовательных водн. вытяжках по 30 мин. каждая при т-ре кипения. Содержание Cl в водн. вытяжках определялось волюметрич. методом по Фольгарду, содержание Na, K, Ca и Mg — с помощью фотометрич. и полярографич. методов анализа. Исследование вытяжек из 37 различных углей с содержанием от 0,2 до 1% Cl показало, что содержание Cl может быть снижено до 0 путем его извлечения водой, если уголь достаточно тонко измельчен. Найдено, что в водн. вытяжке присутствует только часть Na и (или) K-хлоридов: водорастворимая щелочь эквивалентна 15% общего содержания Cl. Больше половины Cl может быть удалено из угля в виде HCl при его нагревании на воздухе до 200°, хотя при нагревании до этой же т-ры в атмосфере азота Cl не выделяется. Показано, что хлориды щел. металлов или хлорид Ca не выделяют Cl при нагревании с углем в этих же условиях. Наличие значительных кол-в солей Ca и Mg в водн. вытяжке согласуется с гипотезой автора о том, что Cl, выделяющийся в виде HCl при нагревании на воздухе, превращается в HCl-к-ту во время извлечения водой и что образовавшаяся к-та реагирует с имеющимися в угле окислами или карбонатами Ca и Mg. Cl, выделяющийся в виде

HCl при нагревании в воздухе, удерживается в-вом угля в виде Cl-ионов. М. Л.

75871. Влияние скорости нагревания топливных частиц на процесс термического разложения их. Кашуричев А. П., Чуханов З. Ф., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 1, 115—118

Процесс термич. разложения топлива включает два этапа: прогрев частицы и разложение органич. части. Продолжительность нагревания частицы зависит от произведения критериев Fo · Bi. Для заданного Q/Q_a, где Q_a — максим. кол-во тепла при полном прогреве, можно написать равенство: $\tau_{Q/Q_a} = \mathrm{BiFo}\, c\gamma R/a$, которое получается из решения ур-ния Фурье. Анализ решения показывает, что при 1/Bi⩾5 интенсивность прогрева не зависит от теплопроводности частицы. Доказано, что равномерного прогрева частиц топлива до заданной т-ры можно достигнуть при применении мелких частиц. Установлено, что при высоких скоростях нагревания (до 100 *град/сек*) даже при 500° разлагается незначительная часть органич. массы топлива. При разложении топлива по 2 *м* и более р-циям, имеющим различную энергию активации, процесс протекает сложнее, так как уже разлагаются продукты первичного выделения. Однако при равномерном прогреве топлива, увеличивая его скорость нагревания, удается разлагать бóльшую часть топлива при повышенной т-ре и регулировать качество продуктов. При скоростях нагрева 30—60 *град/мин* необходимо быстро удалять продукты разложения, чтобы не допускать их долгого пребывания в зоне высоких т-р. Возможно применение высоких скоростей нагревания 1000—10000 *град/мин*, когда выделение летучих происходит после прогрева в стационарных условиях. Г. С.

75872. Селективная экстракция и теплота размягчения угля. Баба, Юки (溶剤抽出よりみた石炭の軟化熱・馬場有政，結城仲治），燃料協會誌， Нэнре кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33**, № 330, 537—545 (япон.; рез. англ.)

75873. О механизме растворения каменных углей. Забавин В. И., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, **5**, 36—47

В результате исследования установлено, что уголь Донбасса марки Г при т-ре 350° растворяется в антраценовом масле (АМ) на 81—86%, в ретене (Р) на 59%, в канифольном масле на 33%. Путем многократного ступенчатого растворения можно растворить уголь в Р в такой же степени, как и в АМ. В АМ с т-рой кипения 350—380%, содержавшем 3% фенолов и 3% оснований, уголь ПЖ растворялся на 88%. При удалении фенолов и оснований растворимость понижалась на 2—13%. Прибавление к смеси угля Г с Р при 350°, пиридина, фенола повышает растворимость на 8—11%, прибавление анизола снижает растворимость на 11%. При нагревании каменного угля с р-рителями при 350° происходит деструкция угольного в-ва. Повышение величины растворимости угля в соединениях основного характера по сравнению с соединениями фенольного характера объясняется хим. их взаимодействием с в-вом угля и диспергирующими свойствами р-рителей. Замещение гидроксильного водорода фенола метильной группой приводит к коагуляции растворенного в ретене угольного в-ва. Г. С.

75874. Замечание к формулировке закона Риттингера. Харват (Poznámka vyjádření Rattingerova zákona soupadnosti. Charvát Vladimír), Paliva, 1954, **34**, № 8, 215—217 (чеш.)

75875. Происхождение, структура, свойства и облагораживание каменного угля. Кревелен (Origine, structure, propriétés et valorisation de la houille. Krevelen D. W. van), Ann. mines Belgique, 1954, № 4, 502—510 (франц.)

Статья посвящена вопросу происхождения угля. Дается обзор методов исследования углей. Рассматривается теория автора о двух стадиях растительного происхождения каменного угля. Приводятся графики углефикации твердых топлив в координатных осях H/C и O/C. Н. К.

75876. Классификация углей; использование данных технического анализа. Часть I. Мазумдар (Coal systematics: deductions from proximate analysis of coal: Part I. Mazumdar B. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 12B, 857—863 (англ.)

Попытка проводить расчеты элементарного состава угля по его технич. анализу. Сравнение свойств ряда углей показывает, что для углей с летучими менее 35%, их выход не определяет состава угля. Более показательным является комбинация выхода летучих (V) с влажностью ($W^г$) на воздушно-сухой уголь (при относительной влажности воздуха 60%). Автор получил для вычисления в %: углерода $C = 97 - 0{,}27\ V - W^г\ (0{,}6 - 0{,}01\ W^г)$, водорода $H = 3{,}6 + 0{,}05\ V - 0{,}0035\ W^г\ (1 - 0{,}02\ W^г)$, кислорода $O = 0{,}25\ V + 0{,}4\ W^г - 2{,}80$. Точность ф-л для большого числа эксперим. проверок: для C ± 0,69, для H ± 0,09, для O ± 0,67. Проверка проводилась на 18 английских углях с V = 17 — 46,8% и $W^г$ = 0,5 — 15,6% (для C и H) и со 146 индийскими углями для O. Вообще ф-лы применимы к малометаморфизованным углям с большой влажностью. Н. К.

75877. Улучшение методов микроскопического исследования и классификации углей. Альперн, Номарский (Contribution à l'amélioration des méthodes d'examen microscopique et de classification des charbons. Alpern B., Nomarski G.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1954, **77**, № 4—6, 905—938 pl. II—VII (франц.)

Изучение состава углей в отраженном свете требует исключения оптических и световых искажений. Описывается способ полного устранения паразитарного освещения при исследовании шлифов углей при помощи иммерсионного объектива. Дается. метод переустройства обычного сухого объектива слабого увеличения в более сильный — иммерсионный. Приводится обзор современной номенклатуры углей по микроскопич. данным. Автор предлагает изменить нормы колич. оценки, принятые для классификации углей. Н. К.

75878. Современные направления в подготовке углей. Кеншон (Les tendances actuelles de la préparation des charbons. Quinchon F.), Ingrs et techiciens, 1954, № **66**, 45, 47—49 (франц.)

75879. Новые методы обработки угля. Роз (New methods of coal treatment. Rose K.), Mining Congr. J., 1954, **40**, № 6, 72—73 (англ.)

Кратко сообщается о работах по использованию низкосортных углей, проведенных Центральным исследовательским бюро Британского угольного департамента. Обогащение мелкого угля проводится флотацией с применением во флотационных камерах вместо ткани или перфорированной резины пористых металлич. плиток, получаемых спеканием. При флотации зольность угля снижается с 25—30% до 10—15%, хвосты имеют ее выше 60%. Обезвоживание угля проводится в вакуум-фильтрах. Получение брикетов бездымного топлива из угля с большим выходом летучих (более 13%) требует его предварительного окисления, проводимого во взвешенном слое при скорости газа, отвечающей началу сепарации частиц. Исследуются процессы брикетирования после двойной предварительной обработки: окисления и термич. обработки для частичного удаления летучих. Поставлена работа по получению брикетов без предварительного удаления летучих. Применяется метод определения влажности угля по величине диэлектрич. постоянной его. Н. К.

75880. Форма угольных частиц. Гурусвами, Сринивасан (The shape of coal particle. Guruswa-

m y S., Srinivasan S. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 5, sec. B, 368—369 (англ.)

Форма частиц (Ч) угля при различных способах дробления неодинакова. Оценка коэфф. формы может быть дана расчетом по объему, поверхности, статистич. диаметру, числу Ч и плотности. Определялось отклонение Ч по форме, от условно принятой формы Ч в виде треугольных призм. Для этого рассчитывалась и экспериментально определялась поверхность Ч при различном способе дробления и рассева в пределах от 1 до 0,15 *мм*. Отношение подсчитанной поверхности к действительной 0,66—0,98. Меньшие значения относятся к Ч, полученным при дроблении угля в результате падения, бо́льшие — при измельчении угля в ступке или дробилке. При растрескивании угля получаются более четко выраженные призматич. Ч, чем при его сдавливании и дроблении. Н. К.

75881. **Основные результаты работ по флотации углей и перспективы ее теоретического и технического развития. Плаксин** (Résultats généraux de travaux sur le flottation des charbons et perspectives scientifiques et techniques de son expansion. Plaksine I. N.), Rev. ind. minérale, 1955, **36**, № 626, 755—765 (франц.)

75882. **О влиянии тонких шламов на флотацию карагандинской каменноугольной мелочи. Бергер Г. С.,** Уголь, 1954, № 6, 29—30

Основной причиной неудовлетворительного обогащения угольной мелочи на ряде обогатительных ф-к Караганды является подавление флотации тонкими шламами и илами, содержащимися в оборотной воде. При лабор. опытах флотации в чистой воде угольного шлама, осажденного из флотационной пульпы, были получены удовлетворительные результаты. При расходе коллектора — Эмбенского керосина 1,5—2 *кг/т*, концентраты содержали 8—10% угля при извлечении в 76—87%. Указано, что борьба с депрессирующим действием колл. и тонких частиц может быть осуществлена: 1) путем предварительного отмучивания тонких шламов и илов. Для этой цели автор рекомендует включение в схему флотации чана-декантатора и подвод свежей воды к флотационным машинам; 2) путем добавления специально подбираемых реагентов-пептизаторов в случаях резкого увеличения кол-ва тонких шламов. М. Л.

75883. **Изучение процесса фазового разделения системы графит — минерал — вода — масло. Вейнгертнер, Гхос** (Studie über den Vorgang der Phasen-Trennung am System Graphit — Mineral — Wasser — Öl. Weingaertner E., Ghose T. K.), Erdöl und Kohle, 1953, **6**, № 12, 776—783 (нем.)

Процесс, который лежит в основе способа разделения фаз, исследован для деминерализации сырого графита с применением масла. Показано, что закономерности экстрагирования жидких фаз могут с соответствующими изменениями применяться для разделения фаз. Отсюда, процесс описывается как разделение двух или более находящихся в смеси твердых фаз, проявляющих различное сродство к смачиванию в отношении двух несмешивающихся жидких фаз. Конкретно разделение графита и минерала может быть произведено с помощью двух несмешивающихся жидкостей — воды и масла. Обсуждаются различные возможности графич. изображения процесса обогащения твердой фазы. Б. Э.

75884. **Дешевая установка для пенной флотации. Грегори, Симпсон, Уилан** (Low-cost froth flotation. Gregory D. H., Simpson D., Whelan P. F.), Coal Age, 1953, **58**, №11, 94—95 (англ.)

Описана передвижная флотационная ф-ка производительностью 5,5 *т/час* для обогащения угольной мелочи из шахтных отвалов или отходов действующих ф-к. Технологич. процесс обогащения состоит из: 1) получения угольной пульпы гидравлич. способом с применением насосов и грохота для определения фракции +12,7 *мм*; 2) грохочения на вибрационном грохоте, в процессе которого фракция + 1,6 *мм* выдается на ж.-д. транспорт, а фракция — 1,6 *мм* направляется в чаны, в которых уравнивается плотность пульпы; 3) флотации пульпы, содержащей 17% твердого в-ва, 35% — 100 меш, в пневматич. флотационной машине с реагентом собирателем и пенообразователем, состоящим из смеси 2 объемов креозота и 1 объема технич. крезола; некоторая часть очень мелкого угля с высоким содержанием золы удаляется из процесса; 4) обезвоживания пенного концентрата, содержащего 40% твердого в-ва, 40% — 100 меш, с помощью грохота и пористой ленты с отжимом, нижний слив которых направляется в циклон. В результате флотации получается 1,5 *т/час* + 1,6 *мм* и 4,5 *т/час* — 1,6 *мм* чистого угля с зольностью 12,25% (против 25% у исходного материала) и 30% влажности, снижающейся через 35 час. до 10—12%. Вся ф-ка управляется двумя операторами, причем для перемещения она легко демонтируется. М. Л.

75885. **Новые процессы коксования.**— (New coking processes.—), Gas Times, 1953, **76**, № 800, 794—795, 798—800, 802—804 (англ.)

Приводятся основные показатели новых, прошедших испытания на опытных установках и внедренных в пром-сть процессов коксования. Н. К.

75886. **Развитие новых процессов термической переработки угля и их связь с существующей практикой. Барритт, Кеннавей** (Some new carbonization processes under development and their relation to established practice. Barritt D. T., Kennaway T.), J. Inst. Fuel, 1954, **27**, № 160, 229—248 (англ.)

Описание трех технологич. процессов переработки некоксующихся углей с получением бытового или промышленного кокса: Национальный топливный процесс (НТП), Бреннштофф-техник процесс (БТП), Баумко-процесс (БП). В НТП исходный уголь с большим выходом летучих сушат до 1% влаги, измельчают до размера 100% < 0,85 *мм* и не менее 90% < 0,59 *мм*, частично окисляют при необходимости, брикетируют со смолой или пеком и коксуют при 850—900° в вертикальной реторте непрерывного действия. В процессе получают кокс, пригодный для домен и газогенераторов. На 1 *т* сухих брикетов получают: смолы 154 *л*, аммиака 2 *кг*, бензола 3,8 *л*. БТП основан на свойстве улучшения коксуемости углей с высоким выходом летучих при большой скорости нагрева. В БТП для этого применяются узкие стальные камеры (ширина 100 *мм*). Обогрев производится рециркулирующими горячими газами, получаемыми в спец. камере сгорания. Из 1 *т* угля с 35—38% летучих получают при 650°: 0,75 *т* кокса, 74 *л* смолы, 9,9 *л* бензола, 10 *кг* аммиака. БП основан на предварительном удалении из угля летучих при 800° и последующей обработке полукокса. Полукокс брикетируют со смолой или коксующимся углем, а затем коксуют с большой скоростью в реторте при 1200° в потоке газа. Из 1 *т* битуминозного угля (брикетировался с 9% коксующегося угля и 9% пека) получено: 0,73 *т* кокса, 150 *кг* пека и смолы, 38 *л* масел. Н. К.

75887. **Работа экспериментальной станции в Марионау (Франция). Луазон** (Rapport sur l'activité de la station expérimentale de Marienau en 1953. Loison R.), Rev. ind. minérale, 1954, **35**, № 609, 563—583 (франц.)

Проводилось изучение: 1) угольных шихт в обычных условиях коксования, 2) влияния условий коксования и подготовки шихт, 3) новых методов получения полукокса. В обычных условиях коксования исследовалась влажная и сухая загрузки шихт в печь без трамбования. Исходные шихты состояли из смеси двух различных жирных углей и полукокса (15%) или тощих углей. Качество кокса улучшалось за счет подготовки углей и условий коксования. Исследован ряд факторов, влияю-

щих на коксование мокрой нетрамбованной шихты: тип тощего угля, способ подготовки угля, ситовый состав, выход летучих, насыпной вес загрузки и период коксования. Новым методом получения полукокса является полукоксование в псевдоожиженном слое. Подготовлена к пуску установка для этого процесса. Н. К.

75888. **Применение дутьевого газа в производстве бездымного твердого топлива. Ходкинсон** (The application of the «Carrier» gas process to the production of solid smokeless fuel. Hodkinson W.), Gas World, 1956, **143**, № 3728, 270—273 (англ.)

Приводятся показатели и технико-экономич. сопоставления заводских опытов коксования угля в вертикальных ретортах с вводом в них дутьевого газа. Показано, что производительность реторт по коксу может быть при этом удвоена. Теплотворность получаемого газа 4050—4130 *ккал/м³*. Процесс отличается гибкостью; стоимость вырабатываемого бездымного твердого топлива и газа снижается. П. Б.

75889. **Достижения в области исследования дегтя для дорожных покрытий. Франк** (Recent developments in road tar research. Franck Heinz-Gerhard), Quarry Managers' J., 1954, **38**, № 3, 167—185 (англ.)

75890. **Новые взгляды на оценку и получение кокса с точки зрения целей его применения. Реринк** (Neue Erkenntnisse für die Beurteilung und Herstellung von Koks unter Berücksichtigung der verschiedenen Verwendungszwecke. Reerink Wilhelm), Stahl und Eisen, 1955, **75**, № 6, 322—335 (нем.)

Дается обзор работ по исследованию углей и коксов в ФРГ. Для оценки коксуемости каменных углей применяются разработанные в последнее время методы определения размягчения углей и динамики выделения летучих. Применение углей для коксования основывается на новой международной классификации (1953 г.). На коксуемость угольных шихт существенное влияние оказывает механич. прочность отдельных компонентов. Селективное дробление отдельных компонентов и хорошее смешение шихты дает равномерный по качествам и свойствам кокс. Описаны исследования по определению микро- и макроповерхности кокса. Реакционная способность, константа скорости р-ции и энергия активации оказывают большое влияние на эффективность проникновения газов внутрь куска кокса. От структуры, пористости и реакционной способности кокса зависит поведение его в доменных печах, а также применение его для других целей. Приведены сведения по структуре и реакционной способности спец. коксов — антрацитного (с пеком), кокса из жирных углей, пекового, формованного и ряду других. Даны фотографии микрошлифов различных коксов. Г. С.

75891. **Пути понижения зольности металлургического кокса. Улицкий Л. И.**, Сталь, 1954, № 3, 208—213

75892. **Эксплуатация обесфеноливающей установки на Московском коксогазовом заводе. Нагорный Г. К., Холопцев В. П., Каплина Е. Г.**, Кокс и химия, 1955, № 2, 44—48

Приведены показатели работы установки по обесфеноливанию надсмольной воды паровым методом на Московском коксогазовом заводе и ее технологич. схема; производительность установки 18—20 *м³* воды в час, содержание фенолов (Ф) до обесфеноливания 1,5—1,7 *г/л*, после обесфеноливания — 0,315 *г/л*, расход щелочи 0,8 *т* на 1 *т* 100%-ного Ф. Проведенными опытами было установлено, что снижением конц-ии NH_3 в воде до 0,068—0,085 *г/л*, увеличением кол-ва циркулирующих фенолятов до 23—25 *м³/час* и увеличением кол-ва циркулирующего пара можно достигнуть снижения содержания Ф в сточной воде до 0,130 *г/л*. Н. К.

75893. **Дверь конструкции Гольдшмидта для коксовых печей. Селлан-Джонс** (The goldschmidt coke-oven door. Cellan-Jones G.), Coke and Gas, 1954, **16**, № 183, 307—310 (англ.)

75894. **Фотометрический метод определения выхода масла из битуминозных сланцев. Куттитта** (A photometric method for the estimation of the oil yield of oil shale. Cuttitta Frank), Geol. Survey Bull., 1953, № 992, 15—31 (англ.)

75895. **Объемный способ определения выхода масла из горючих сланцев. Куттита** (A volumetric method for the estimation of the oil yield of oil shale. Cuttitta Frank), Feol. Survey Bull., 1953, № 992, 33—37 (итал.)

75896. **Международное совещание в Льеже по безостаточной газификации угля. Брейтенштейн** (Internationale Tagung in Lüttich über restlose Vergasung von Kohle Breitenstein), Gas. Wasser. Wärme, 1955, **9**, № 1, 12—15 (нем.)

75897. **Метан из низкосортного твердого топлива. Монти** (Metano dai combustibili solidi inferiori. Monti Mario), Idrocarburi, 1954, **3**, № 11, 11—13, 15—19, 22 (итал.)

75898. **Получение газа, предназначенного для дальнего газоснабжения путем одновременной газификации кокса и топочных нефтепродуктов. Оме** (Ferngaserzeugung durch gleichzeitige Vergasung von Koks und Öl. Ohme Wolfram), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 1, 17—18 (нем.)

Приводятся результаты по одновременной газификации кокса и топочного мазута в опытном генераторе для получения водяного газа. Теплотворность получаемого газа в зависимости от кол-ва впрыскиваемого мазута и времени газификации составляет 2700—5000 *ккал/нм³*. Б. Э.

75899. **Автоматическое оборудование газораспределительной станции сжатого коксового газа в Нанси. Клерк** (L'équipement automatique de la station de Nancy pour la réception et la distribution du gaz de cokeries. Clerc F.-P.), J. usines gaz., 1954, **78**, № 11, 408—414 (франц.)

75900. **Двухступенчатая газификация в газогенераторах с швельшахтой.—** (Two-stage pre-distillation producergas plant.—), Glass, 1955, **32**, № 5, 230—232 (англ.)

Описаны две установки в Англии для газификации битуминозных углей в газогенераторах с швельшахтой. Просеянный уголь загружается в швельшахту автоматически действующим загрузочным устройством с интервалами 5 мин. Снабженный паро-водяной рубашкой газогенератор имеет два выхода газа: нижний — из верхней части зоны газификации, через который выводится часть горячего (500—600°), не содержащего смолы, генераторного газа, и верхний из верхней части швельшахты, через который при т-ре 100—150° выводится газ, содержащий продукты перегонки. Наличие двух выводов газа позволяет регулировать тепловой режим швельшахты. Для улавливания смолы и масла из газа применены электрофильтры; содержание смолы и пыли в очищ. газе не превышает 0,05 *г/м³*. Термич. КПД процесса (включающий теплотворность газа и смолы) составляет 0,9. Приведены схема установки и экономич. показатели процесса газификации. В. К.

75901. **Современные газогенераторы низкокалорийного газа. Готье** (Les gazogenes modernes a gaz pauvre. Gauthier Pierre), Usine nouvelle, 1955, avril, 45, 47, 49, 51 (франц.)

75902. **О реакционной способности кокса по отношению к водяному пару. Герен, Мутак** (Sur l'hydroréactivité des cokes. Guérin H., Moutach M.), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 3, 276—278 (франц.)

Определялась реакционная способность (РС) к водяному пару. Выработана методика сравнения РС. Через навеску кокса при 1000° пропускали смесь водяного

пара и азота. Измерялась потеря веса кокса в *г/час* в зависимости от удельного расхода разлагающегося водяного пара. Показано, что р-ция $CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$ не влияла на точность замеров. В результате опытов показано, что: 1) различные образцы кокса имеют примерно постоянную скорость газификации в интервале 10—60% убыли веса, меняющуюся в зависимости от типа кокса до 300%; 2) резкое повышение РС в начальный период связано с изменением поверхности при газификации, следовательно, начальная РС не может служить сравнительным критерием РС по отношению к водяному пару. Н. К.

75903. Обогрев установок для переработки топлив. Неф (Wirtschaftliche und konstruktive Erwägungen zur Beheizung von Entgasungsanlagen. Neef R.), Energietechnik, 1954, **4**, № 12, 547—549 (нем.)

Производится сравнение работы локальных газогенераторов (ЛГ) с центральными (ЦГ). ЛГ обслуживают отопительным газом одну установку или один нагревательный элемент. Генераторный газ без очистки горячим направляется на сжигание. ЦГ могут обслуживать группу установок или нагревательных устройств. ЦГ в большинстве случаев подают на сжигание очищ. холодный газ. Иногда строятся ЦГ, подающие горячий газ без очистки и охлаждения (при работе на крупном коксе). ЦГ с очисткой и охлаждением газа имеют преимущества перед ЛГ. Применение регенеративного подогрева позволяет ввести ЦГ на небольших з-дах. Продолжительность работы реторт и печей, применяющих для обогрева газ ЦГ, возрастает вдвое вследствие сжигания чистого газа. ЦГ с очисткой газа могут работать на низкосортных топливах. Г. С.

75904. Расчет состава газообразных продуктов горения. Траустель (Über die Berechnung der Zusammensetzung von dissoziierten Verbrennungsgasen. Traustel S.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1954, **6**, № 5, 163—165 (нем.)

В дополнение к графич. методу расчета состава газообразных продуктов горения топлива, изложенному Сале на IV международном конгрессе в Париже в 1952 г. (группа I, секция 12, доклад 48, Nouvelle methode graphique de calcul de la composition des gaz a haute temperature), дается аналитич. решение на основании ур-ний материальных балансов и констант равновесия отдельных реакций. Н. К.

75905. Отбор проб твердого топлива. Бауман (Zur Frage der Brennstoffprobenahme. Baumann Ed.), Z. Techn. Überwachungs-Vereins, München, 1955, **7**, № 12, 440—441 (нем.)

Описаны условия отбора проб угля для анализа при его транспортировке и хранении. Отмечается, что уголь для передачи на анализ должен быть измельчен до кусочков размером 12 *мм*, отдельно для определения влаги должны быть приготовлены пробы с измельчением до 20 *мм*. С. Г.

75906. Изучение компонентов каменноугольной смолы методом ультрафиолетовой спектрометрии. Кимура, Ясуи (紫外線吸収スペクトルによる石炭タール成分の研究．その 原理及び成績．木村作治郎，安井博），コールタール・ Кору тару, J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, **5**, № 8, 11—15 (япон.)

75907. Ускоренное определение серы в коксе. Пашенко М., Десятова И., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 5, 10—14

Навеску кокса сжигают в струе воздуха при 1250° в течение 25 мин., улавливают SO_2 0,1%-ным р-ром Na_2CO_3 и определяют S объемным методом. Улавливание SO_2 производилось также 3%-ным р-ром H_2O_2; полученный SO_3 определялся объемным методом с помощью 0,01 н. р-ра NaOH. Предлагаемые методы требуют меньше времени по сравнению с принятыми по ГОСТ и дают более точные результаты. Приведены методика анализов, расчетные ф-лы, характеристика необходимых приборов и схема их установки. Л. Р.

75908. Новые методы оценки коксуемости углей. Эхтерхофф (Neue Methoden zur Beurteilung der Verkokbarkeit von Kohlen. Echterhoff H.), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 5, 294—298 (нем.)

Предложено исследовать коксуемость углей, регистрируя динамику выделения летучих, а также снимая кривые размягчения углей. Прибор для регистрации выделения летучих состоит из электропечи и точных масляных весов, которые связаны с записывающим устройством. Результаты выражаются в координатах: потеря веса — т-ра. На основе этих данных строят кривые скорости выделения летучих. Прибор для определения размягчения сконструирован на основе пластометра Брабендера. В цилиндр, нагретый до 300° в атмосфере аргона, насыпается 10 *г* исследуемой шихты. Скорость повышения т-ры равна 3 *град/мин*. Динамометр, связанный с пенетрометром, в это время устанавливается на нулевое деление. В момент размягчения угля сопротивление пенетрометру резко возрастает и достигает максимума. Затем кривая резко падает. Этот минимум есть характеристика размягчения пробы. При дальнейшем нагреве сопротивление вновь увеличивается ввиду затвердевания вязкой массы, и затем пенетрометр разрушает затвердевший полукокс, при этом кривая круто падает до нуля. В работе приведены кривые выделения летучих и размягчаемости углей для ряда немецких, американских, югославских и испанских углей, с выходом летучих 15—30%. Г. С.

75909 К. Теория и практика флотации углей. Емельянов (Theorie a praxe flotace uhlí. Jemeljanov D. S., Z. ruš. Praha, SNTL, 1955, 210, [1], s., il., 18.30 Kčs.) (чеш.)

75910 К. Некоторые вопросы теории флотации углей. Емельянов Д. С., Углетехиздат, М., 1953, 1 р. 40 к.

75911 Д. Исследование состояния угля при нагревании в токе кислорода. Шрёдер (Untersuchungen über das Verhalten von Kohlen beim Erhitzen im Sauerstoffstrom. Schröder Hildegard. Diss. Aachen Techn. H., 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, № 17, 1430 (нем.)

75912 Д. Разработка метода глубокой деминерализации каменных углей. Демидов Л. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н. Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1956

75913 П. Метод и аппаратура для извлечения побочных продуктов при работе коксовой печи. Рейнолдс (Method and apparatus for coke oven by-product recovery. Reynolds Thomas G.) [United Engineers and Constructor Inc.] Пат. США 2697067, 14.12.54

Процесс извлечения из горячих газов коксовой печи побочных продуктов, состоящих из неочищ. смолы, содержащей от 2 до 15% воды и аммиак, заключается в удалении этих продуктов из газов и их очистки. Для этого неочищ. смолу нагревают до т-ры в пределе 93—230° с одновременным повышением давления в пределе от 1,75 до 14 *кг/см²*, после чего ее загружают в разделительный котел, давление в котором поддерживается в том же пределе; при этом в котле происходит образование трехфазной системы, содержащей слой жидкой смолы, жидкий водно-аммиачный слой и паровую фазу; разгрузка материала производится раздельно для каждой фазы. В. Ш.

75914 П. Способ получения пекового кокса с низким содержанием цинка. Джонс (Process for producing pitch cokes with low zinc content. Jones W. D.), [Kohlenwertstoff A.-G.]. Англ. пат. 708653, 5.05.54

Пековый или аналогичный ему кокс с низким содержанием Zn получается при коксовании пека или других остаточных продуктов, получаемых в процессе перегонки смол или нефтяных остатков, в присутствии до 0,5% Cl или до 2% его соединений, реагирующих с Zn, содержащимся в углеводородной смеси с образованием летучих продуктов р-ции. В качестве хлористых соединений могут быть использованы: $AlCl_3$, $FeCl_3$, NH_4Cl, хлорнафталин, высокохлорированный нафталин, гексилхлорид, солянокислый анилин, *n*-бензилхлорид и HCl в смеси с MnO_2. Эти соединения могут быть добавлены в чистом виде или в р-ре соответствующего р-рителя. Добавление желательно производить во время перегонки, но после удаления более летучих компонентов из углеводородной смеси. В случае применения Cl, последний вводится в смесь до ее перегонки. Коксование продолжается в течение 36—48 час. и заканчивается при 1200—1270°. Один из образцов кокса содержал только 0,016% Zn. Б. Т.

75915 П. Газификация битуминозных материалов. Руммель (Carbonization and gasification of bituminous material. Rummel Roman). Пат. США 2709153, 24.05.55

Процесс карбонизации и газификации битуминозных материалов (БМ) с помощью газообразных теплоносителей состоит в том, что БМ пропускают сверху вниз через зону обработки, в верхнюю и нижнюю части которой подают по крайней мере два раздельных потока промывных газов, вступающих в тесный контакт с БМ. Верхний поток газа имеет низкую влажность и обладает теплом, достаточным для нагрева поверхности БМ до т-ры выше точки росы нижнего потока газа после контакта с БМ. Промывные газы и летучие продукты перегонки и сушки выводят из верхней части зоны обработки. И. Ш.

75916 П. Переработка шлама углеродистого материала. Кларк (Conversion of a carbonaceous material-water slurry. Clarke Alexander B.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 712495, 5.07.55

Процесс переработки суспензии углеродистого материала (УМ) в воде с целью получения пара и водяного газа с помощью р-ции образования водяного газа заключается в разделении суспензии на две части и нагревании одной части суспензии в газогенераторе под давлением, причем теплопередача осуществляется от горячего теплоносителя, находящегося в псевдоожиженном состоянии. При этом вода превращается в пар при т-ре р-ции водяного газа, а затем УМ и пар превращаются в водяной газ. Раздельно из газогенератора удаляют образовавшийся водяной газ и охлажденный теплоноситель. Последний пропускают с воздухом через нагреватель. Вторую часть суспензии в присутствии нагретого теплоносителя пропускают через пароотделитель, где УМ сушится, а образовавшиеся пары воды и УМ раздельно выводятся из пароотделителя. Часть теплоносителя и сухой УМ вместе с воздухом подают в нагреватель, где УМ сгорает в присутствии воздуха и нагревает теплоноситель, который снова возвращается в процесс (в газогенератор и пароотделитель). И. Ш.

75917 П. Получение синтез-газа из углеродсодержащих веществ. Пири, Мак-Кейн, Мозес (Preparation of synthesis gases from carbonaceous solids. Peery Luther C., McKane Robert H., Moses Douglas V.), Пат. США 2698227. 28.12.54

Процесс получения синтез-газа, содержащего CO и H_2, за счет неполного сгорания угля под действием практически чистого O_2 складывается из следующих стадий: получение однородной суспензии пылевидного угля в водяном паре; полное смешение этой суспензии с O_2 более 90% чистоты в кол-ве, достаточном для превращения угля в CO и H_2, но меньшем, чем нужно для превращения угля в CO_2 и H_2O; поддержание суспензии угля и водяного пара и суспензии угля, пара и O_2 при т-ре выше точки росы их водяных паров и ниже т-ры, при которой уголь находится в пластич. состоянии; подача угле-паро-кислородной суспензии в реакционную зону, где происходит неполное сгорание в присутствии водяного пара с получением синтез-газа. Л. Г.

75918 П. Брикеты из топлив и минерала (Procédé pour l'agglomération d'un combustible et d'une matiere à chauffer, et agglomérés ainsi produits) [Particom Soc. An.]. Франц. пат. 1053164, 30.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10855 (нем.)]

Мелкоразмельченные материалы с 3—12% отходов сульфитцеллюлозы в тестообразном состоянии формуются в теплом состоянии или на холоду в мелкие брикеты и сушатся при 80—250°. Кол-во топлива должно быть достаточным, чтобы расплавить металл руды. Н. К.

См. также: Свойства углей 74283, 74284. Горение тверд. горюч. ископаемых 74433. Переработка каменноугольных газов 76896. Газификация (газовая коррозия) 76905. Электроочистка газов 76991. Газификация (контр. измер. приборы) 77062

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

75919. Перспективы нефтеперерабатывающей промышленности. Попов С. Н. （石油化學加工的途徑．波波夫С. Н.），科學通報， Кэсюэ тунбао, 1954, № 11, 5—10 (кит.)

Доклад, прочитанный в Н.-и. ин-те жидкого топлива Китайской Академии наук. М. С.

75920. Успехи в технологии переработки нефти. Янг (Progress in petroleum refining. Young C. R.), J. and Trans. Soc. Engrs, 1954, **45**, № 1, 27—48 (англ.)

Доклад и дискуссия по вопросам технологии переработки нефти. Б. М.

75921. Новый нефтеперерабатывающий завод в Ричфилде. Келли (Richfield's new $ 40 million refinery — a lesson in petroleum conservation. Kelley C. E.), Petrol. World and Oil, 1954, **51**, № 39, 19 (англ.)

75922. Применение низкотемпературных процессов, в том числе при нефтепереработке. Голуин (Applying low temperature processing. Goalwin Daniel S.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 12, 168—172 (англ.)

75923. Влияние расширения производства химических продуктов из нефтяного сырья на выпуск продукции нефтеперерабатывающими заводами. Хьюз (Petrochemical expansion — it will not revolutionize oil and gas market outlook. Hughes T. G.), Oil and Gas. J., 1954, **53**, № 28, 183—185 (англ.)

75924. Оптимальная температура подогрева нефтепродуктов при сливе их из железнодорожных цистерн. Лиц Е. А., Черникин В. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств жидк. топлива, 1956, № 5, 117—121

Приводится методика расчета для определения мощности подогревателей и оптимальной т-ры подогрева нефтепродуктов, обеспечивающей своевременный слив их из железнодорожных цистерн для наиболее характерного случая, когда истечение происходит при ламинарном режиме. Дается пример расчета. Б. Э.

75925. Потери от испарения — анализ экономической эффективности оборудования для улавливания паров углеводородов. Прейтер, Хафф (Evaporation losses... and an economic analysis of equipment for recovering vaporized hydrocarbons, by two Gulf Coast engineers. Prater N. H., Huff R. M., Jr), Oil and Gas J., 1953, **52**, № 7, 178—180, 183 (англ.)

Приведены основные ф-лы расчета потерь от дыханий для резервуаров с неподвижными крышами. Эксперим. определение фактических потерь производилось для резервуаров с сырыми нефтями, автомобильными и авиационными бензинами. Определялось кол-во поглощенного солнечного тепла для резервуаров с различной наружной окраской. Дан экономич. анализ эффективности мероприятий по борьбе с потерями. И. Р.

75926. Новый метод снижения потерь от испарения. Эластичный плавающий экран на 90% уменьшает потери в резервуарах для хранения бензина. Шампанья (Conceptions et réalisations nouvelles pour la réduction des pertes par évaporation. L'écran plastique flottant. Pour réduire de 90% les pertes par évaporation dans les réserviors de stockage d'essence. Champagnat M.), Ind. petrole, 1955, **24**, août, 29—30; Techn. et applic. pétrole, 1955, **10**, № 118, 4150—4152 (франц.)

75927. Меры, предупреждающие образование твердых осадков и шлама в аппаратуре. Кейс, Риггин (Early preventive action helps to rid production equipment of costly scale and sludge. Case L. C., Riggin D. M.), Oil and Gas. J., 1953, **52**, № 15, 98—102, 145 (англ.)

Описаны причины образования осадков в аппаратуре нефтеперерабатывающих з-дов, отложения солей из буровых вод и коррозии аппаратуры. В первом случае осадки состоят преимущественно из $CaCO_3$ (и др. карбонатов) или сульфатов Ca, Ba, Sr, во втором — из FeS, свободной серы или же окислов Fe. Указаны причины образования карбонатов, сульфатов и меры для предупреждения их выпадения. FeS образуется при наличии H_2S, а окислы железа в присутствии CO_2 и O_2. В том случае, если H_2S образуется в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий, применяют бактерицид, в других же случаях — ингибиторы. Для предупреждения образования окислов железа следует не допускать контакта содержимого аппаратуры с воздухом, применять ингибиторы окисления и пр. Методами скоростного определения типов осадков являются проба на растворимость, окраска пламени и исследование под микроскопом. Описаны методы колич. определения общей S, общего Fe, Ca, Mg, Ba, Sr и др. и показаны способы установления состава осадков. Н. К.

75928. Спектры флуоресценции нефтяных фракций и смолистых веществ. Кац М. Л., Сидоров Н. К., Научн. ежегодник за 1954 г. Саратовск. ин-т, Саратов, 1955, 591—594

Исследовались спектры флуоресценции узких нефтяных фракций с т-рой кипения в пределах 300—500° и смолистых в-в (СВ), выделенных из нефтяных фракций адсорбционным методом. Люминесценция нефтяных фракций обусловливается наличием в них СВ, при этом низкомолекулярные СВ имеют интенсивное свечение в коротковолновой области спектра, а более высокомолекулярные — в длинноволновой области. Б. Э.

75929. Температурная зависимость поверхностного натяжения нефтепродуктов. Ахвердиев Б. А., Азэрб. дөвлэт. пед. инст. эсэрлэри, Тр. Азерб. гос. пед. ин-та, 1955, **2**, 75—80

Изучалась температурная зависимость в пределах 10—100° коэфф. поверхностного натяжения (σ) и полной поверхностной энергии (E) отдельных фракций нефтей Азизбековского и Ленинского районов. Изменение σ с т-рой имеет линейный характер, а значение E в указанном температурном интервале практически постояннно. Б. Э.

75930. Влияние микроорганизмов на химическую природу нефтей. Аппер, Луи (Note sur l'attaque des petroles par les microorganismes. Appert J., Louis M.), Rev. Inst. franc. petrole, 1955, **10**, № 5, 345—348 (франц.; рез. англ.)

75931. Депарафинизация нефтяных продуктов. Кулчар, Липовщак (Deparafinacija naftnih derivata. Kulčar Juraj, Lipovšćak Radovan), Nafta (Jugosl.), 1956, **7**, № 3, 67—78 (хорв.; рез. англ.)

Рассмотрены основные принципы депарафинизации нефтяных продуктов, сделан краткий историч. обзор развития процесса. Даны описания наиболее важных методов депарафинизации, с приложением соответствующих схем. З. В

75932. Значение сжиженных нефтяных газов как тракторного топлива. Ламурья (The place of LP gas as a tractor fuel. Lomouria Lloyd H.), Agric. Engng, 1953, **34**, № 12, 825—826 (англ.)

75933. Установка каталитического крекинга в Ричфилде — наиболее крупная в западных штатах. Бейлор, Хофберг (Richfield's catalytic cracking unit is largest of its kind in west. Baylor E. W., Hoffberg R. V.), Petrol. World and Oil, 1954, **51**, № 39, 32, 34—36, 40 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 75921.

75934. Термический крекинг, фракционировка и очистка продуктов крекинга. Мур, Ро (Thermal cracking fractionation and treating. Moore P. B., Roe J. H.), Petrol. World and Oil, 1954, **51**, № 39, 41—43 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 75921

75935. Факторы, влияющие на выбор типа каталитического реформинг-процесса. Стил, Бак, Хертуиг, Рассум (Factors in selecting a catalytic reforming process. Steel R. A., Bock J. A., Hertwig W. R., Russum L. W.), Petrol. Engr., 1955, **27**, № 2, C25—C26, C29—C30, C32 (англ.)

75936. Использование водорода и углерода в процессе деструктивной гидрогенизации топлив. Каржев В. И., Шаволина Н. В., Химия и технол. топлива, 1956, № 2, 30—34.

Приводятся результаты анализа опытных и промышленных данных различных процессов деструктивной гидрогенизации по эффективности использования H_2; с повышением т-ры процесса в результате увеличивающегося газообразования, эффективность использования H_2 сильно снижается. Использование H_2 по существующим в промышленности схемам гидрогенизационной переработки топлив мало эффективно и прежде всего в жидкофазной ступени, где применяются малоактивные катализаторы. Применение активных стационарных катализаторов в жидкой фазе позволяет резко повысить эффективность использования H_2. Б. Э.

75937. Осветительный керосин из туймазинской девонской нефти. Леонова Л. И., Ивченко Е. Г., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 1, 15—16

Отдельные керосиновые фракции, выделенные из туймазинской девонской нефти, подвергались обработке 98%-ной H_2SO_4 при 24, 55 и —12° по схеме противотока в три ступени с расходом к-ты 3,3—10 об. % с целью снижения в них содержания S-соединений и увеличения высоты языка некоптящего пламени. Показано, что очистка при т-ре 24°, которая найдена оптимальной, позволяет получать осветительный керосин из туймазинской девонской нефти. Приводятся данные по содержанию различных классов S-соединений в отдельных фракциях керосина. Б. Э.

75938. Современные способы сульфирования нефтепродуктов. Вейль (Aspects modernes de la sulfonation des dérivés du pétrole. Weil Pierre), Ind. pétrole, 1954, **22**, № 276, 87—88 (франц.)

Краткое описание проз-ва детергентов сульфированием алкилированных нефтяных богатых парафиновыми углеводородами (C_{10}—C_{15}) фракций и полимеров пропилена. Г. М.

75939. Новые способы выделения ароматических углеводородов. Шервуд (Nuovi metodi per la separa-

zione degli idrocarburi aromatici. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1955, **23**, № 268, 43—48 (итал.)

75940. **Приборы для точного фракционирования бензола и толуола. Бергман** (Instrumentation for precise fractionation. Bergman D. J.), Oil and Gas. J., 1954, **52**, № 49, 127, 128, 130 (англ.)

Разделение сырого бензола ректификацией на чистый бензол, толуол, ксилол возможно при автоматич. контроле процесса. Основными точками контроля т-р являются: питание, рефлюкс, испаритель, дистиллат, остаток. Кроме того, необходим замер давления в верхней и нижней частях колонны. Чистота нефтяного нитрационного бензола требует содержания < 0,1% толуола, что отвечает отклонению от т-ры кипения на 0,063° при постоянном давлении, или от давления насыщения на 0,6 *мм* рт. ст. при постоянной т-ре. Для приборов контроля необходим больший интервал т-ры или давления, который может иметь место на промежуточных тарелках. Для колонны из 47 тарелок даются схемы регулировки: по давлению на 12 тарелке сверху и по разности т-р между 7 и 12 тарелками с датчиками на регулировку расхода флегмы. Приводится график распределения т-р по высоте колонны при различных режимах ее работы и схемы регулировки агрегата. Н. К.

75941. **Исследование битумов и битуминозных материалов. Ле Мер** (A study of asphalts and asphaltic materials. LeMaire George W.), Quart. Colorado School Mines, 1953, **48**, № 2, 1—89 (англ.)

Фундаментальный обзор современного состояния исследовательских работ в области хим. состава битумов и основных их компонентов, природы кислородных, сернистых и азотистых соединений, физ. и колл. строения, методов произ-ва и испытаний битумов из нефтей различного происхождения. Библ. 69 назв. И. А.

75942. **Переработка и применение битуминозных материалов по данным немецкой патентной литературы за 1951—1952 гг. Гофман** (Die bituminösen Stoffe, ihre Verarbeitung und Verwendung im Spiegel der neueren deutschen Patentliteratur. Hoffmann H.), Stoffe, 1953, **4**, № 2, 34—39 (нем.)

75943. **Кислые битумные эмульсии. Белланже** (Les émulsions activées à pH acide. Bellanger J.), Rev. gén. routes et aérodr., 1953, **23**, № 263, 39—50, 53—57 (франц.)

Наряду с анионными, щел. битумными эмульсиями, стабилизованными мылами типа олеатов или резинатов щел. металлов, в технике дорожного строительства находят применение катионные, кислые эмульсии, получаемые путем эмульгирования нагретого битума в воде, содержащей соли 4-замещ. аммониевых оснований. Недостатками щел. эмульсий являются: зависимость стабильности от содержания в битуме нафтеновых к-т, необходимость определенного времени для прочного сцепления битума с поверхностью кремнекислых материалов и невозможность образования с ней влагоустойчивого хим. соединения. Кислые катионные эмульсии почти мгновенно коагулируют на поверхности кремнекислых материалов, образуя прочные, нерастворимые хим. соединения. Прочное сцепление с известковыми материалами может быть также обеспечено путем выбора радикалов, соединенных с атомом азота, в которых ионы Ca вступают в р-цию, давая нерастворимые соединения. И. В.

75944. **Конденсация продуктов окисления при производстве битумов. Наумов Н. Н.,** Новости нефг. техн. Нефтепереработка, 1956, № 1, 18—19

Приводится описание реконструированного конденсатора смешения, предназначенного для конденсации продуктов окисления, образующихся при произ-ве битумов методом окисления. Аппарат обеспечивает полную конденсацию и улавливание продуктов окисления. Б. Э.

75945. **Свойства смесей смолы и битумов для дорожного строительства. Франк, Вегенер** (Über die Eigenschaften von Straßenteeren mit Bitumenzusatz. Franck Heinz-Gerhard, Wegener Otto), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, **4**, № 5, 120—124 (нем.)

Смолы, применяемые для строительства дорог, при добавлении в них битума затвердевают на 30% скорее по сравнению со смолами, не содержащими битума. Повышение вязкости в процессе затвердевания может быть вычислено на основании потерь при испарении как $\lg v_1 = g/5{,}3 + \lg v$, где v — вязкость исходной смолы или смеси, v_1 — вязкость затвердевшей смолы или смеси, g — потери при испарении. Эта ф-ла применима, с приближением, и для определения вязкости смол, не содержащих битума. Скорость процесса затвердевания смеси смол с битумом — есть функция вязкости и т. размягч. остатка от перегонки. При заданных показателях вязкости и скорости затвердевания можно определить весовое соотношение смолы и битума в смеси. И. Н.

75946. **Гидраты смесей сероводорода и метана. Нокер, Кац** (Gas hydrates of hydrogen sulfide-methane mixtures. Noaker Leslie J., Katz Donald L.), J. Petrol. Technol., 1954, **6**, № 9, 135—137 (англ.)

Приведены эксперим. данные по условиям образования гидратов смесей H_2S и CH_4 в присутствии воды в интервале т-р 0—32° и давл. до 70 *ата*. Показано, что присутствие H_2S облегчает условия образования гидратов метана; так, если метан образует с водой гидрат напр. при 0° и 31 *ата*, то в присутствии 4% H_2S гидратообразование наступает при +8° и 31 *ата* или при 0° и 17 *ата*. Образование гидратов чистого H_2S при 7 *ата* наступает уже при +18°. Для H_2S даны константы равновесия пар — твердый гидрат, выраженные как отношения молярных долей H_2S в паровой и твердой фазах; эти константы даны для т-р 0—32° и давл. до 140 *ата*. Н. К.

75947. **Газолиновый завод в Тайоге (США). Тейлор** (Absorption and distillation process Tioga plant. Taylor I. B.), Calif. Oil World, 1955, **48**, № 17, 1—2, 5—6, 8 (англ.)

Приводится краткое описание технологич. схемы абсорбционного газолинового з-да. Вследствие резко континентального климата и нехватки воды, исходный газ, после очистки от H_2S и CO_2, подвергается глубокой осушке. Применено в основном воздушное охлаждение аппаратуры; водяное охлаждение применяется лишь в жаркое время года. П. Б.

75948. **Каталитический процесс производства городского газа в Стафорде. Хобсон** (Catalytic production of town gas at Stafford. Hobson R. B.), Gas J., 1956, **285**, № 4832, 101—102 (англ.)

75949. **Получение городского газа из богатых метаном и сжиженных газов. Лоренцен** (Stadtgas aus hochmethanhaltigen Gasen und Flüssiggasen. Lorenzen Gerhard), Gas. und Wasserfach, 1955, **96**, № 23, 767—770 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается получение городского газа путем расщепления газов, богатых CH_4, или сжиженных газов. Дается описание газового з-да в Вене, работающего на природном газе, и з-да в Косфельде, работающего на сжиженном газе. Б. Э.

75950. **Экспериментальное исследование разложения углеводородов в присутствии водяных паров или углекислого газа. Гийомар** (Étude expérimentale de l'évolution du craquage des hydrocarbures en présence de vapeur d'eau ou de gaz carbonique. Guyomard F.), J. usines gaz, 1954, **78**, № 6, 210—217 (франц.)

Разложение углеводородов в присутствии паров воды или углекислого газа изучалось в установке, представляющей горизонтальную трубку, обогреваемую горячими газами. Внутри трубки проходит реагирующая смесь.

Для исследования кинетики р-ции в трубке имеются пять штуцеров для отбора проб продуктов р-ции. Приведены результаты опытов по разложению газойля ($C_n H_m$) и пропана. Пропан реагирует с водой по р-ции $C_3H_8 + nH_2O$, где $n = 1{,}4$ (при 950°), $n = 2{,}5$ (при 950°) и $n = 4$ (при 850°). В зависимости от n время полного распада различно и равно соответственно: 1,4—0,2 сек., 2,5—0,4 сек., 4—0,5 сек. Для газойля в этой смеси время распада соответственно: 0,3 сек., 0,6 сек., более 1 сек. Продукты разложения состоят из H_2, CO, CH_4 и для них даются кинетич. кривые. Исследовалось разложение пропана в смеси с CO_2 по р-ции $C_3H_8 + mCO_2$, где $m = 3(1100°)$ и $m = 2(1000°)$ в присутствии газойля. Полный распад C_3H_8: при $m = 2$ через 0,41 сек., при $m = 3$ через 0,35 сек. Равновесное разложение $C_n H_m$ для этих случаев — 0,3 и 0,5 сек. Для газойля $C_7H_{13} + 5{,}5\ H_2O$ получено время достижения равновесия 1,5 сек. при 900°. Анализ состава продуктов в зоне до равновесной конверсии углеводородов приводит к заключению о возможности регулирования состава газа по уд. весу, теплотворности и пр. Н. К.

75951. **Производство городского газа и побочных продуктов путем термического крекинга тяжелого нефтяного сырья. Катлер** (Town gas and by-products from thermal cracking of heavy oils. Cutler W. J.), Gas World, 1956, **143**, № 3733, 522—524, Discuss. 524—525, 535 (англ.)

Рассмотрен метод реформинга высококалорийного газа термич. крекинга тяжелого нефтяного сырья для получения стандартного городского газа. Проведено технико-экономич. сравнение термич. и каталитич. крекинга нефтепродуктов с учетом получающихся хим. продуктов: смолы, бензола, толуола, ксилола и этилена. Показано, что газ каталитич. крекинга может оказаться дешевле газа термич. крекинга, но последний практически свободен от серы (органич. сера при реформинге конвертируется в H_2S) и дает более ценные. хим. продукты. П. Б.

75952. **Порядок расчетов при низкотемпературной аналитической дистилляции. Престон** (LTFD calculation procedures. Preston S. T., Jr), Petrol. Refiner, 1953, **32**, № 8, 109—114 (англ.)

Если два или большее число компонентов собираются в один ресивер объема V_R, то точное определение нормального объема газа $V_н$ (при т-ре $T_н$, °K и давлении $P_н$ *мм* рт. ст.), повышающего в нем давление от P_1 до P_2 при т-ре T_R, следует производить по ф-ле $V_н = V_R \times (P_2 / Z_2 - P_1 / Z_1)\, T_н / P_н \cdot T_R$, где Z_1 и Z_2 — коэфф. сжимаемости (КС) газа, ранее находившегося в ресивере и сбразовавшегося после добавления данного компонента; для смеси газов, содержащих $n_A, n_B \ldots$ молекулярн. долей компонентов с КС, равными $Z_A, Z_B \ldots$ КС смеси равен $Z_m = Z_A n_A + Z_B \cdot n_B + \ldots$ Приведены диаграмма значений Z девяти предельных углеводородов от метана до *н*-гептана при т-ре 37,8° в области давления от 0 до 800 *мм* рт. ст., а также таблица плотностей жидких углеводородов и коэфф. для пересчета объема пара в объем жидкости. Все расчеты по вычислению точного состава смеси в процессе аналитич. дистилляции иллюстрируются численными примерами. А. Р.

75953. **Определение содержания нормальных углеводородов в парафине и церезине посредством мочевины. II. Хеслер, Мейнхардт** (Über eine Methode zur Bestimmung der unverzweigten Kohlenwasserstoffe in Handelsparaffinen und-ceresinen mit Hilfe der Harnstoff-Einschlußverbindungen II. Hessler W., Meinhardt G.), Fette und Seifen, 1953, **55**, № 12, 855—859 (нем.)

Описано использование ранее предложенного метода (РЖХим, 1955, 27335) для колич. разделения углеводородов с прямой и разветвленной цепью, основанного на свойстве первых вступать в р-цию со спирт. р-ром мочевины. Р-р 10 *г* парафина или церезина в 700 *мл* CCl_4 смешивают с равным кол-вом 10%-ного спирт. р-ра мочевины и размешивают до начала кристаллизации. Оставляют на 2 часа, отсасывают и в фильтрат добавляют 70 *г* мочевины. Растворяют при нагревании на водяной бане, перемешивают и спустя 2 часа снова отсасывают; осаждение проводят 3-й раз. Все три осадка соединяют и разлагают кипячением с водой. Полученную органич. массу снова растворяют в 700 *мл* CCl_4, прибавляют 700 *мл* 10%-ного спирт. р-ра мочевины и отфильтровывают. Фильтрат обрабатывают трижды, как описано выше, и полученные кристаллы разлагают кипячением с водой. Трижды переосажденный парафин, многократно переплавленный над водой, промывают и сушат в сушильном шкафу. Из очищ. фильтрата отгоняют р-ритель на водяной бане и после многократной промывки водой получают фракцию углеводородов с разветвленной цепью. Фракция углеводородов с прямой цепью выделяется с точностью до 1%, для разветвленных — ошибка несколько выше. Приведены данные о процентном содержании углеводородов с прямой и разветвленной цепью в различных парафинах, церезинах и озокерите. Полученные данные подтверждены ИК-спектрами поглощения. А. Б.

75954. **Способ определения содержания парафина и силикагелевых смол в нефти. Славин Э. Я.**, Новости нефт. техн. Нефтепромысл. дело, 1956, № 1, 27

Приводится описание методики определения силикагелевых смол, извлекаемых силикагелем из р-ра нефти в бензине, не содержащем ароматич. соединений и выкипающем до 105°, а также парафина. После удаления силикагелевых смол и отгонки бензина оставшееся масло растворяется в 15-кратном кол-ве дихлорэтана с последующим охлаждением р-ра и фильтрацией выделившегося парафина. Б. Э.

75955. **Механические свойства битумов. Сал** (Die mechanischen Eigenschaften von Bitumen. Saal R. N. J.). Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 2, 70—72 (нем.)

Определена устойчивость битумов к деформациям, характеризуемая «жесткостью». Последняя характеризуется модулем эластичности и является функцией времени. Высшее значение жесткости практически не зависит от природы битума и составляет $3 \cdot 10^4$ *кг/см²*. Пенетрация битума и т-ра размягчения по кольцу и шару находятся в соответствии с соотношением между «жесткостью», временем и т-рой. А. К.

75956. **Правила обращения, транспортировка и хранение жидких ракетных топлив. Терлицци, Стрейм** (Liquid propellant handling transfer and storage. Terlizzi Paul M., Streim Howard), Industr. and Engng. Chem., 1955, **48**, № 4, 774—777 (англ.)

Приводится обзор основных свойств компонентов жидких ракетных топлив: дымящей азотной к-ты, трифтористого хлора, окиси этилена, нитрометана, гидразинов, перекиси водорода, а также правил обращения, транспортировки, размещения, очистки, защиты персонала и способов тушения при воспламенении. А. С.

75957. **Бензины для зимней эксплуатации и явление образования льда в карбюраторе. Бонези, Аннаратоне** (Le benzine invernali in relazione al fenomeno della formazione di ghiaccio nel carburatore. Bonesi A., Annaratone S.), Termotecnica, 1954, 8, № 11, 651—656 (итал.)

75958. **Зависимость вязкости дизельного топлива от давления. Лышевский А. С.**, Науч. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1955, **30**, 225—228

На основании литературных данных, по изменению вязкости различных дизельных топлив и масел с повышением давления выводится аналитич. зависимость вязкости топлива от давления. Б. Э.

75959. **Индивидуальные углеводороды бензиновой фракции западнонебитдагской нефти (акчагыльского яруса). Топчиев А. В., Мусаев И. А., Кислинский А. Н., Гальперн Г. Д.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 2, 9—13

Исследован углеводородный состав бензина, отобранного до 175° из западнонебитдагской нефти (акчагыльского яруса), и сопоставлен с ранее изученным углеводородным составом бензина той же нефти из красноцветной толщи. Б. Э.

75960. **Исследование сгорания в ракетных камерах. Трент** (Investigation of combustion in rocket thrust chambers. Trent C. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 749—758 (англ.)

Кинетическая характеристика процесса сгорания в ракетной камере определяется: процентом выгорания ракетного топлива (РТ) — смеси углеводорода с дымящей азотной к-той; скоростью превращения РТ; объемом камеры, необходимым для сгорания на единицу весовой скорости подачи РТ — V_c/w. Для определения этих величин по длине и сечению ракетной камеры с тягой ~ 450 *кг* измерялись: состав, средний мол. вес и отношение теплоемкостей механич. отбираемых проб газа; его т-ра пневматич. методом, используя калиброванные отверстия в отборочной трубке; скорости газового потока трубкой Пито. Применение этих методов возможно только на стационарном режиме и при полном отсутствии в пробах капель РТ или твердых частиц. Т-ры и скорости непрерывно повышаются по мере приближения к соплу и неравномерно распределены по сечению камеры, что указывает на слоистую структуру пламени в продольном направлении. У стенок т-ра и скорость резко снижены по сравнению с их значениями по оси — на 340° и на 30 *м/сек*. Анализ проб газа с помощью масс-спектрометра показывает: с удалением от форсунки резкое снижение конц-ии NO и O_2 и рост конц-ии N_2-продукта р-ции NO. Отношение NO/N_2 служит мерой развития процесса сгорания и связано с т-рой ур-нием $NO/N_2 = \exp(-95{,}574)T^{27,952}/\exp[1{,}996(\ln T)^2]$. На определенном расстоянии от форсунки 9,5—11,8 *см* (3,72—4,72 *дм*) наблюдается максим. градиент т-ры значения NO/N_2 и скорости сгорания. Эта зона определяется, как фронт пламени. Миним. измеренное значение $NO/N_2 = 0{,}096$ соответствует т-ре 335°, близкой к т-ре воспламенения углеводорода с азотной к-той. По изменению конц-ии несгоревшего РТ — W'_u по длине камеры и соответствующему изменению т-ры и давления определены порядок р-ции и энергия активации для кинетич. ур-ния: $-dW_u/dt = k_{w|n}(W'_n)^3$, где $k_{w|n} = 1{,}4 \times 10^{19}\exp(-24433/RT)$ (*дюйм*^{3})^2 *моль*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Расчет V_c/w для различных степеней выгорания РТ показывает, что для выгорания 80% РТ требуется очень малая часть объема камеры и весь остальной объем для догорания 20% Р. Т. Испытаниями различных типов форсунок показано сильное влияние их конструкции на V_c/w и отсутствие влияния на протекание р-ции на достаточном удалении от них. Предполагается, что в части камеры от форсунки до фронта пламени идет гетерогенное сгорание с превращением ~ 50% РТ. А. С.

75961. **Горение в газовой турбине мощностью 22,5 *мвт*, устанавливаемой в Италии. Де-Анджелис** (La combustione in un turbo a gas da 22,5 MW di prossima installazione in Italia. De Angelis Raffaele), Calore, 1954, 25, № 10, 447—452 (итал.)

75962. **Синтез и исследование присадок, понижающих температуру застывания смазочных масел. Фейеш, Гардош, Калло** (Dermedéspont csökkentő adalékonyag szintézise és vizsgálata. Fejes Pál, Gárdos György, Kalló Dénes), Magyar. kémik., lapja, 1953, 8, № 12, 346—351 (венг.)

Подробное описание синтеза присадок, типа «парафлоу», для понижения т-ры застывания смазочных масел. Приводятся схема опытной установки по хлорированию парафина, оптимальные условия проведения р-ции и методы очистки конечного продукта. Г. В.

75963. **Присадки к смазочным маслам. Кнейле** (Warum Schmierölzusätze? Knoule F.), Umschau, 1954, 54, № 3, 71—73 (нем.)

75964. **Смазочный материал на основе дисульфида молибдена. Вейсс** (Schmiermittel auf der Basis von Molybdändisulfid. Weiss Friedrich), Ind.-Anz. 1954, 76, № 82, 1237—1238 (нем.)

75965. **Оценка химической стабильности консистентных смазок.**— Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1955, № 6, 44—50

Разработан метод оценки хим. стабильности консистентных смазок, состоящий в том, что образец смазки, нанесенный на стеклянную пластинку, помещенную в кварцевую термостатируемую пробирку, заполненную кислородом, облучается УФ-светом, что инициирует окисление смазки в условиях низких т-р. Хим. стабильность смазки характеризуется индукционным периодом, tg α кинетич. кривых и общим падением давления. Метод апробирован на смазках различных типов: солидол, консталин, ГОИ-54, ЦИАТИМ-201. В. С.

75966. **Определение вязкости смазочных материалов. Киндерманн** (Viskositätsprüfung von Schmiermitteln. Kindermann Rudi), Textil- und Faserstofftechnik, 1954, 4, № 12, 706—707 (нем.)

75967. **Проект норм DIN 51801 на испытание смазочных материалов. Определение температуры текучести и точки каплепадения** (Prüfung von Schmierstoffen. Bestimmung von Fließpunkt und Tropfpunkt DJN 51801. Entwurf 1954), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 10, 659—660 (нем.)

Описание способа и прибора для определения точек текучести и каплепадения вазелина и смазочных жиров. И. Ш.

75968 К. **Технология первичной перегонки нефти. Мамедли М. Г.**, (Нефтин илк дистилләсинин технолокиясы, Мәммәдли М. Г. Бакы, Азәрнефтнәшр, 1955, 214 стр., 8 мен. 50 гәп.) (азерб.)

75969 К. **Химические продукты из нефтяного сырья. Исибаси**, (ペトロケミカルズ石橋弘毅．共立，昭和28年，270頁，330圓）． Кёрицу, 1953, 270 стр., 330 иен) (япон.)

75970 К. **Смазочные материалы и методы смазки. Доп. и испр. изд. Ямагути** (潤滑剤及び潤滑法．増補新訂版．山口文之助．山海堂，333,11頁，500圓． Санкайдо, 1955, 344 стр., 500 иен) (япон.)

75971 К. **Английские индустриальные масла** (British idustries oil, 120 pp., ill., Cassell, 1953, 9 s. 6d.) (англ.)

75972 Д. **Микроопределение элементарного состава нефтяных продуктов. Байбаева С. Т.** Автореф. дисс. канд. хим. н. Ин-т нефти АН СССР, М., 1956,

75973 П. **Каталитическая конверсия углеводородов и аппаратура для этого. Грин** (Catalytic conversion of hydrocarbon oil and apparatus therefor. Green Thomas H.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2718491, 20.09.55

Предложена усовершенствованная схема каталитич. конверсии углеводородов с мелко раздробленным твердым катализатором (К), в котором К непрерывно циркулирует через две зоны конверсии (1К и 2К) и зону регенерации (ЗР). Через относительно высокий слой К в ЗР снизу вверх пропускается газ, регенерирующий К, при таких скоростях, чтобы К находился в псевдоожиженном состоянии. Регенерированный К выводится снизу

3Р, суспендируется в парах углеводородов, направляемых на конверсию, и полученная разб. суспензия пропускается снизу вверх через удлиненную узкую 1К в центрифугу (1Ц), расположенную выше 2К; здесь К выделяется из частично конвертированных паров и под действием силы тяжести спускается по катализаторопроводу до точки, расположенной несколько ниже границы псевдоожиженного слоя. Второй поток регенерированного К удаляется снизу 3Р, суспендируется частично конвертированными парами, поступающими из центрифуги по трубопроводу, и разбавленная суспензия проходит снизу вверх через 2К и поступает в центрифугу (2Ц), расположенную выше 3Р. Конвертированные пары отделяются в 2Ц от К, который спускается по катализаторопроводу несколько ниже верхней границы псевдоожиженного слоя. Одновременно предлагается усовершенствованная методика каталитич. конверсии углеводородных масел порошкообразным К, в котором К циркулирует через 3К и 3Р. Пары конвертируемых углеводородов пропускаются через длинную узкую 3К постоянного сечения в условиях, обеспечивающих конверсию. Регенерированный К суспендируется в парах вблизи входа в 3К, разб. суспензия К проходит до промежуточной (по длине 3К) точки, где К выделяется из паров и возвращается под действием силы тяжести в 3Р. Во второй промежуточной по длине 3К точке производится суспендирование второй части регенирированного К в парах, разб. суспензия проходит до выходящего конца 3К, где из паров выделяется К, возвращающийся под действием силы тяжести в 3Р. Н. К.

75974 П. Метод и аппарат для конверсии углеводородного сырья в присутствии сравнительно тонкого слоя движущихся частиц. Мак-Косленд (Method and apparatus for converting a hydrocarbon oil stream in the presence of a relatively thin moving particle bed. McCausland John Woods) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2723949, 15.11.55

Непрерывный метод каталитич. конверсии углеводородов состоит в том, что катализатор (К) в виде мельчайших частиц движется непрерывно в сравнительно тонком слое через реакционную зону в горизонтальном направлении, а углеводороды проходят через этот слой К в вертикальном направлении. Пары продукта р-ции выводятся из зоны р-ции с противоположной стороны слоя, а частицы К непрерывно из реакционной зоны — в зону регенерации; здесь при помощи кислородсодержащего газа происходит выжигание углерода с поверхности К. Горячие газы выводятся из зоны регенерации, а регенерированный К возвращается в реакционную зону. Углеводородное сырье может применяться в жидком состоянии. Приводятся чертеж и описание аппарата. С. Г.

75975 П. Крекинг углеводородов. Литл (Hydrocarbon conversion. Little Donald M.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2702782, 22.02.55

Предложена схема переработки отбензиненной нефти (Н), включающая: нагрев и крекинг Н при т-ре ~ 477° в присутствии газойля (Г), имеющего анилиновую точку 20—50 при объемном соотношении Н : Г = Г : 0,5 до 1 : 1,5 выделение из продукта крекинга бензиновой фракции; выделение из продукта крекинга фракции, содержащей Г и печное топливо, и ее вакуумную перегонку (причем получают вначале Г с указанной анилиновой точкой, а в остатке пек с т. размягч. 93—150°); выделение ароматич. углеводородов из головного продукта вакуумной перегонки путем селективной экстракции с последующим разделением р-рителя и экстрагированных углеводородов; рециркуляцию ароматич. фракции в качестве разбавителя через зону крекинга Н. Фракцию Г после выделения ароматических углеводородов можно направить на вторичный крекинг или на получение сажи. Н. К.

75976 П. Крекинг нефтяных остатков с помощью горячей насадки, движущейся по спирали. Бэрер, Гойнс (Conversion of heavy oils by means of hot pebbles along a spiral path. Bearer Louis C., Coins Robert R.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США, 2726996, 13.12.55

Предложен метод крекинга нефтяных остатков (НО) в процессе их теплообмена с разогретой насадкой (Н). Н представляет собой шарики диам. 0,2—12 *мм* из инертного или каталитически активного минерала, выдерживающего нагревание до 1930°. Н, нагретая до т-ры, выше необходимой для осуществления крекинга НО, под действием силы тяжести спускается по спирали через первичную зону — зону контактирования (ЗК), причем высота слоя Н равна 4—30 диаметрам частиц Н. Поток жидких НО непосредственно контактируется с горячей Н с помощью множества каналов, расположенных вдоль спирали. Весовое отношение Н к НО составляет от 14 : 1 до 30 : 1. Пары из ЗК выводятся через те же каналы, расположенные вдоль спирали. Из ЗК покрытая пленкой сырья Н поступает в зону крекинга (ЗКР) при т-ре, обеспечивающей крекинг НО на поверхности Н. Пары, выходящие из ЗКР, являются конечным продуктом процесса; Н, выходящая из ЗКР, подвергается выжигу углерода, разогревается и возвращается в ЗК. Газообразные и жидкие продукты крекинга составляют 91% (из них газы 36%), а углистые отложения на насадке — 9%. Приводится схема. Н. К.

75977 П. Конверсия углеводородов и отпарка отработанного катализатора с помощью газов регенерации, содержащих водород. Кит (Hydrocarbon conversion process and the stripping of the fouled catalyst with regeneration gases containing hydrogen. Keith Percival C.) [Hydrocarbon Research, Inc.] Пат. США 2702267, 15.02.55

Улучшение процесса состоит в том, что дополнительно введена промежуточная между реактором и регенератором третья зона, в которой поддерживается промежуточная т-ра. Отработанный катализатор (К) с углеродистыми отложениями и адсорбированными углеводородами на его частицах поступает из реактора самотеком в третью зону; сюда же поступает из регенератора водородсодержащий газ, при помощи которого от К отдувают адсорбированные на его частицах углеводороды. В регенераторе с помощью газа, содержащего ⩾ 90% O_2 и водяной пар (чтобы получить газ, состоящий главным образом из водорода и окиси углерода), выжигаются при т-ре не ниже 870° углеродистые отложения на К. Регенерированный К при помощи пневмотранспорта подают в третью зону. Дана схема установки. Ю. Г.

75978 П. Каталитический крекинг с теплообменом. Мак-Керди (Catalytic cracking heat exchange process. McCurdy William N.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723948, 15.11.55

Улучшение теплообмена в системе каталитич. крекинга достигается нагреванием сырья (газойль) в зоне подогрева до 205—345° за счет теплоты продуктов крекинга, которые выводятся из псевдоожиженного слоя катализатора. Продукты крекинга вместе с частицами твердого катализатора поступают через зону фракционирования, где от них отделяется горячая смесь высококипящих маслянистых углеводородов, содержащая 0,2—1% твердого катализатора. Эта горячая смесь тяжелых углеводородов пропускается через теплообменник противотоком поступающему в реактор (в зону подогрева) исходному газойлю. Направление этих двух потоков периодически меняют путем ввода их через противоположные концы теплообменника. Направление потоков поддерживается в течение длительного времени, обеспечивая таким образом удаление при помощи твердых частиц, содержащихся в масле, загрязнений из зоны подогрева, осаждаемых там из исходного газойля, и

улучшение коэфф. теплопередачи между двумя потоками. С. Г.

75979 П. Каталитический реформинг углеводородного сырья с высоким содержанием азотистых соединений. Меррей, Хензель, Грот (Catalytic reforming of hydrocarbon charge stocks high in nitrogen compounds. Murray Maurice J., Haensel Vladimir, Grote Henry W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2717230, 6. 09. 55

1. Предложен улучшенный метод каталитич. реформинга углеводородных фракций (УФ), содержащих значительное кол-во N-соединений, отравляющих катализатор реформинга (К) и уменьшающих гидрокрекинг. Метод особенно пригоден для каталитич. реформинга бензина термич. крекинга, лигроина или смеси последнего с прямогонным бензином или лигроином в случае, если продукты термич. крекинга получены из нефти, богатой азотистыми соединениями. Процесс ведется в присутствии избытка H_2. Применение К, содержащего Pt и Al_2O_3, особенно же Pt на Al_2O_3, в котором присутствует связанный галоид — фтор и (или) хлор-наиболее целесообразно. В этих условиях идет насыщение непредельных углеводородов и крекинг сырья. Для удаления образовавшегося NH_3 смесь из реактора спец. охлаждения пропускается через слой твердой полифосфорной к-ты, обработанной при 315—540°. УФ, очищенная в 1-й ступени от N-соединений, подвергается во 2-й ступени каталитич. реформингу в присутствии того же К. В результате реформинга повышается октановое число УФ. 2. Метод согласно п. 1, в котором УФ контактируется в 1-й ступени с тем же К при более низкой т-ре, чем во 2-й ступени реформинга; кроме того, объемная скорость и отношение водород: углеводороды в 1-й ступени больше, чем во 2-й. 3. Метод согласно п. 2, в котором УФ контактируется в 1-й ступени с тем же К при 260—483°, объемной скорости 4—20 и отношении H_2 : углеводороды от 2 до 10; очищ. от азота УФ во 2-й ступени (реформинга) контактируется с К того же состава при 400—538°, объемной скорости 0,5—20 и отношении H_2: : углеводороды от 1,0 до 8,0. 4. Метод осуществляется согласно п. 1, на твердом, фосфорном катализаторе, представляющем собой смесь полифосфорной к-ты и силикатного адсорбента, прокаленной при 600—1000°. 5. При реформинге УФ в присутствии К, содержащего Pt и Al_2O_3, N-соединения, содержащиеся в УФ, снижают гидрокрекинг и отравляют К. Предложен метод, при котором крекируются N-соединения с выделением NH_3, в результате контактирования УФ с К гидро-дегидрогенизации в присутствии H_2. Для удаления NH_3 из продуктов конверсии последние контактируются с твердой H_3PO_4, прокаленной при 600—1000°. После этого УФ подвергается реформингу в присутствии К, содержащего Pt и Al_2O_3. 6. Процесс, аналогичный описанному в п. 5, характеризуется тем, что содержащиеся в УФ олефины гидрируются при контактировании с К гидро-дегидрогенизации. 7. В процессе реформинга в присутствии К, содержащего Pt и Al_2O_3, включая гидрокрекинг содержащей N-соединения УФ, путем контактирования УФ в присутствии H_2 с К гидро-дегидрогенизации. NH_3, образовавшийся в результате крекинга N-соединений, удаляется из УФ путем контактирования его со смесью полифосфорной к-ты и силикагелевого адсорбента, прокаленной при 600—1000°. УФ подвергается реформингу в присутствии К, содержащего Pt и Al_2O_3. Приведена схема. Н. К.

75980 П. Платиновые катализаторы гидроформинга (Platinum hydro-forming catalysts) (Standard Oil Development Co.) Австрал. пат. 163198, 16.06.55

Патентуется метод приготовления катализатора для конверсии углеводородов, состоящего из 0,1—1,0 вес. % Pt на носителе, содержащем Al_2O_3. Метод предусматривает приготовление промежуточного концентрата (К) в виде содержащего Pt-соединения, отложенного на твердом окисном носителе путем пропитки носителя водн. р-ром Pt-соединения в кол-ве от 1 до 35 вес.% Pt, считая на суммарный вес Pt и носителя в этом К. К высушивается и разбавляется тонко раздробленной предварительно высушенной активной Al_2O_3, чтобы получить катализатор желаемой концентрации. М. П.

75981 П. Процесс изомеризации. Ступс (Isomerization process. Stoops Forrest D.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2695325, 23.11.54

Описан процесс каталитич. изомеризации *н*-парафиновых углеводородов в изопарафиновые углеводороды. Поток массы частиц. твердого тела движется под действием собственного веса сверху вниз, проходя последовательно через ряд зон: зону приготовления катализатора, зону конверсии, зону регенерации катализатора и зону сгорания. Поток твердых частиц, проходя через зону приготовления катализатора, контактируют с газовым потоком, содержащим пары хлорида алюминия и пары хлорида железа, которые выводятся из зоны регенерации. В зоне приготовления катализатора поддерживают такие условия т-ры и давления, чтобы гарантировать конденсацию этих паров на поверхности твердых частиц. Поток твердых частиц проходит далее через зону конверсии, где контактирует с потоком *н*-парафиновых углеводородов в паровой фазе при таких условиях (т-ра и давление), которые обеспечивают изомеризацию *н*-парафинов в изопарафины. В качестве побочных продуктов этого процесса образуются углеродистые в-ва и жидкий комплекс, образованный углеводородами и хлоридами алюминия и железа. Эти побочные продукты прилипают к поверхности твердых частиц, проходящих через зону конверсии. Поток твердых частиц, покрытых побочными продуктами процесса, при прохождении через зону регенерации контактируют с химически инертным газом при т-ре, достаточно высокой для того, чтобы отделить активные хлориды алюминия и нужное кол-во хлорида железа от этого комплекса. Затем инертный газ, содержащий пары хлоридов алюминия и железа, выводят из зоны регенерации катализатора и направляют в зону приготовления катализатора; здесь хлориды алюминия и железа конденсируются на твердых частицах (как это было описано выше). Поток твердых частиц, содержащих на своей поверхности углеродистый материал и оставшийся хлорид железа, поступает из зоны регенерации в зону сгорания, где углеродистый материал сгорает, а остатки хлорида железа отделяются от твердых частиц. Поток регенерированных твердых частиц поступает из зоны горения в зону приготовления катализатора. Изопарафиновые углеводороды выводятся из зоны конверсии. И. Ш.

75982 П. Экстрактивная кристаллизация. Феттерли (Extractive crystallization process. Fetterly Lloyd C.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 509105, 11.01.55

Углеводороды с прямыми цепями выделяют из смеси, содержащей углеводороды с прямыми и разветвленными цепями и кипящей в пределах между т-рами кипения бензина и смазочного масла, обработкой смеси в жидкой фазе при т-ре ниже 78° водн. р-ром мочевины в присутствии $\geqslant 1$ кетона (ненасыщ. алифатич. кетонов, замещенных алкилкетонов, содержащих только Н, О и С, причем не кетонные атомы О соединены с атомами Н в ОН-группы, или алкилкетонов, напр., метилизобутилкетон), не образующего комплексов с мочевиной в условиях процесса. Кетон присутствует в кол-ве, по крайней мере, равном объему взятой смеси углеводородов. Процесс состоит в контактировании нефтепродукта, содержащего углеводороды с прямыми и разветвленными цепями, и равного объема метилизобутилкетона с водн. р-ром мочевины, перемешивании 2-фазной жидкой системы, причем образуются молекулярные комплексы мочевины и нефтяных углеводородов с пря-

мыми цепями, и выделении этих комплексов из жидких фаз. Г. М.

75983 П. Разделение углеводородов (Separation of hydrocarbons) [The British Petroleum Co. Ltd]. Австрал. пат. 165437, 13.10.55

Процесс экстрактивной кристаллизации углеводородной смеси состоит в обработке ее р-ром, содержащим мочевину (М). В результате такой обработки образуется эмульсия, состоящая из жидкой фазы, включающей рафинат аддукта М и жидкой фазы, включающей р-р М; эмульсия содержит в виде суспензии твердый аддукт М в присутствии или отсутствие твердой М. Жидкие фазы разделяются, но предварительно смесь перемешивается потоком пузырьков инертного газа, при этом верхний жидкий слой содержит рафинат, а твердые продукты переходят в нижний жидкий слой, содержащий р-р М. Верхний слой отделяется от остальной части продукта декантацией; затем регенерируется твердая фаза экстракта аддукта М из остающейся жидкости. Г. М.

75984 П. Способ очистки углеводородов. Ланглуа (Hydrocarbon purification process. Langlois Gordon E.) [California Research Corp.]. Пат. США 2695324, 23.11.54

Патентуется способ произ-ва изопропильных производных ароматич. углеводородов путем алкилирования бензольных углеводородов, имеющих мол. вес не выше мол. веса ксилола, с пропиленом в присутствии фосфорнокислого катализатора. Метод получения высоких выходов изопропильных производных бензольных углеводородов, в основном свободных от бутильных производных этих углеводородов, получающихся при фракционировании продуктов алкилирования, заключается в тесном контактировании последних с 90—100% серной к-той, разделении кислой фазы и углеводородной фазы и последующем фракционировании углеводородной фазы, с целью отделения высококипящей фракции, состоящей преимущественно из изопропилбензола и практически свободной от бутильных производных бензольных углеводородов. И. Ш.

75985 П. Способ очистки углеводородных продуктов. Юраско, Норт (Refining process. Yurasko Frank H., North Howard C.). [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 509320, 18.01.55

Предлагается усовершенствованный процесс выделения асфальтообразных в-в из углеводородов. К асфальтовому маслу добавляется ожиженный углеводородный газ (I), напр. пропан, в результате чего отделяется асфальтовая фаза, содержащая некоторое кол-во I; последняя нагревается до т-ры кипения I, напр. до 204°, путем пропускания нагретого потока с большой скоростью (4,6—61 *м/сек*) из трубопровода через испаритель в среднюю часть зоны разделения, представляющую собой вертикальный удлиненный котел. В котле на одной линии с поступающим потоком на расстоянии, равном 1—3-кратному диаметру входного отверстия, размещена упругая масса волокнистого твердого материала слоем толщиной 76—309 *мм* при диаметре волокна 0,127—0,5 *мм*. Свободная поверхность должна составлять $\geqslant$50—80% массы. Поступающий поток ударяется о волокнистую массу, на которой происходит отделение парообразных углеводородов от жидкого асфальта. Газ удаляется из верхней, жидкий асфальт — из нижней части котла. Приведена схема процесса. Л. П.

75986 П. Конверсия меркаптанов (Converting mercaptans) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 165391, 13.10.55

Процесс превращения меркаптанов или меркаптидов в дисульфиды с помощью кислорода, но без применения катализатора, протекает в двухфазной системе, причем одной фазой является легкое углеводородное масло, а другой — стабильный водн. р-р гидроокиси щел. металла и фенолята. Фенолят может иметь (или не иметь) алкильные заместители в кольце с общим кол-вом углеродных атомов $\leqslant$3 и не содержит других заместителей. Обе фазы хорошо смешиваются одна с другой. Водн. р-р гидроокиси щел. металла содержит $\leqslant$54% по объему воды и$\leqslant$2 *моль/л* свободной гидроокиси. Г. М.

75987 П. Окисление углеводородов. Кит, Риблетт, Белчец (Oxidation of hydrocarbons. Keith Percival C., Riblett Earl W., Belchetz Arnold) [The M. W. Kellogg Co.]. Канад. пат. 509269, 18.01.55

Предлагается циклич. процесс частичного окисления углеводородов в паровой фазе в присутствии частиц твердого контакта. Углеводороды в паровой фазе со сравнительно малой скоростью пропускаются снизу вверх через зону окисления, где они частично окисляются при контактировании с частицами твердого контакта в присутствии кислорода. Кислород может быть химически связан с контактным материалом. Основная масса контакта имеет малую скорость свободного падения. Скорость введения контактных частиц в зону окисления такова, что кол-во вводимого контакта превышает кол-во уноса его, что позволяет создавать в зоне окисления высокотурбулентную сравнительно плотную псевдожидкую фазу частиц контакта. Плотность фазы контакта поддерживается на нужном уровне за счет продолжающегося его введения со скоростью, равной скорости уноса. Скорость поднимающихся паров реагента немногим больше 0,61 *м/сек*. В зависимости от изменения кол-ва выделяющегося при р-ции окисления тепла дается подогрев, необходимый для поддержания постоянной т-ры. Часть контакта выводится из плотной псевдожидкой фазы в зоне окисления и в виде газовой суспензии поступает в зону регенерации. Регенерирующий газ пропускается через зону регенерации снизу вверх со сравнительно малой скоростью. Скорость введения суспендированного контакта в зону регенерации такова, что кол-во поступающего контакта превышает его унос с регенерирующим газом, чем обеспечивается создание нужной высокотурбулентной сравнительно плотной псевдожидкой фазы частиц контакта в этой зоне. Плотность фазы контакта поддерживается путем дальнейшего его введения со скоростью, равной скорости уноса. Регенерированный контакт удаляется из зоны регенерации и снова поступает в зону окисления. Л. П.

75988 П. Газойли, содержащие органические соединения фосфора. Бартлсон (Furnace oils containing organic phosphorus compounds. Bartleson John D.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2695223, 23.11.54

Патентуется композиция, состоящая в основном из крекинг-газойля, вязкость которого делает возможным его сжигание в специальной горелке. При сжигании этого топлива обычно образуется нагар в колпачке горелки. В состав композиции входит диспергируемое в масле органич. соединение фосфора, не содержащее атомов металла и имеющее точку кипения не ниже 200°. Применяют следующие фосфорные соединения: фосфины, соли фосфиновой к-ты, эфиры фосфорной к-ты, соли тиофосфиновой к-ты или тиометафосфаты. Эти соединения добавляются в масло в таком кол-ве, чтобы содержание связанного фосфора было не выше 0,015 вес.%. В присутствии фосфорных соединений улучшается процесс сгорания масла, а отложение углерода сводится к минимуму. И. Ш.

75989 П. Производство кокса из жидких углеводородов. Бредли (Manufacture of coke from liquid hydrocarbons. Bradley John M.) [Godfrey L. Cabot. Inc.]. Пат. США 2697069, 14.12.54

Аппаратура для коксования жидких углеводородов состоит из: реторты с теплоизолированными стенками; пустотелого, нагреваемого изнутри, вращающегося барабана; длинного металлич. ножа, укрепленного одним

концом к стенке реторты, а другим концом находящегося в тангенциальном положении к стенке барабана; резервуара для жидких углеводородов, образованного стенкой вращающегося барабана и прижимающимся к ней металлич. ножом; ввода для жидких углеводородов. Металлич. нож счищает кокс, образующийся на поверхности барабана. В. К.

75990 П. Котельное топливо, обработанное цинком. Бреннеман (Fuel oil treated with zinc. Brenneman Albert E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2706149, 12.04.55

Улучшенный процесс произ-ва котельных топлив, дающих небольшое кол-во отложений, включает обработку в жидкой фазе S-содержащих котельных топлив, кипящих > 160°, металлич. Zn в таких условиях, чтобы перевести в топливо 0,005—0,05 вес.% Zn в растворимой форме. Б. Э.

75991 П. Метод выделения углеводородов из газа. Мейерс, Маэр (Method for recovering gaseous hydrocarbons. Meyers Charles O., Maher Joseph L.) [National Tank Co.]. Канад. пат. 508582, 28.12.54

1. Предложен метод абсорбции углеводородов из газов, отличающийся тем, что перед поступлением в абсорбционную зону газовый поток разбивается на две части: основную (I) и отпарную (II). II нагревается и используется для десорбции насыщ. абсорбента, после чего из обогащенного II извлекаются углеводороды обычными методами. Давление I понижают так, чтобы обеспечить его смешение с II после выделения из последнего углеводородов. Абсорбент после десорбции возвращается в абсорбционную зону. Десорбция проводится под давлением выше давления абсорбционной зоны, чтобы подать без помощи насосов тощий абсорбент в зону абсорбции. 2. Метод по п. 1, в котором выделение углеводородов из обогащенного II производится путем охлаждения и конденсации. 3. Метод по п. 1, в котором жидкие углеводороды примешиваются к обогащенному II перед удалением из II углеводородов. 4. Метод по п. 1, в котором в нагретый II перед подачей его в зону десорбции, добавляются со стороны жидкие углеводороды. Дана схема процесса. Н. К.

75992 П. Способ производства сажи (Procédé pour la fabrication de noir de fumée) [Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt Vormals Roessler]. Франц. пат. 1064687, 17.05.54 [Dtsch. Farben.-Z., 1955, 9, № 1, 22 (нем.)]

Предлагается при получении сажи из жидких и (или) газообразных углеводородов путем неполного сгорания в присутствии воздуха вводить H_2-содержащий горючий газ с теплотворностью 2000 *ккал/нм*^{3}. При применении низкокалорийных горючих газов процесс в камере горения ведут в присутствии катализаторов-окислов Mg, Ca, Ba или Be. М. Р.

75993 П. Обработка легких углеводородов. Сковилл (Treatment of light hydrocarbons. Scovill Warner E.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2699420, 11.01.55

С целью устранения корродирующего действия сжиженного нефтяного газа (НГ), напр. пропановой фракции, предложено НГ в жидком состоянии контактировать с твердым меркаптидом металла из группы Pb или Zn, который может быть нанесен на адсорбент — носитель типа глинозема. Меркаптид имеет от 1 до 6 атомов С, напр. этилмеркаптид. При применении носителя предложено этилмеркаптид свинца наносить на глинозем мы в кол-ве 5—20%. Н. К.

75994 П. Получение масляных растворов сульфонатов щелочно-земельных металлов. Чечот, Хау (Production of oil solutions of alkaline earth metal sulfonates. Chechot Vladimir L., Howe Llewellyn S.) [The Atlantic Refining Co.]. Канад. пат. 507518, 23.11.54

Патентуется способ очистки от твердых примесей фильтрованием трудно фильтрующихся масляных р-ров сульфонатов Ca (или других щел.-зем. металлов). Для понижения вязкости р-ра к нему добавляют 0,01—2% органич. р-рителя из числа алифатич. спиртов, гликолей или эфиров гликолей (напр., монобутилового эфира диэтиленгликоля), а в некоторых случаях еще спец. добавки для фильтрования. Фильтрование производят при 50—80° через фильтр, способный удержать твердые примеси. Е. П.

75995 П. Центробежный фильтр, особенно пригодный для очистки от твердых загрязнений горючих и смазочных масел, применяемых в двигателях внутреннего сгорания (Filtre centrifuge utilisable notamment pour débarrasser de ses impuretés solides und huile combustible ou une huile lubrifiante utilisés dans un moteur à combustion interne) [The Glacier Metal Co. Ltd]. Франц. пат. 1087724, 28.02.55 [Génie chim, 1955, 73, № 6, 179 (франц.)]

75996 П. Способ отгонки и высушивания хлорированных углеводородов после использования их при депарафинизации минеральных масел. Хоппе (Process for evaporating and drying chlorinated hydrocarbons used in the dewaxing of mineral oils. Hoppe Alfred), [Edeleanu Gesellschaft m. b. H.]. Пат. США 2712519, 5.07.55

Патентуется непрерывный процесс рекуперации р-рителей (низкокипящие хлорзамещ. углеводороды) из фильтрата и парафина, получаемых при депарафинизации минер. масел, отгонкой в многоступенчатой установке. Пары р-рителя из первого эвапоратора (Э), имеющего т-ру < 100°, подвергаются ректификации, и фракция, отобранная сверху, для рециркуляции р-рителя разделяется при охлаждении на водн. слой и слой р-рителя. Во втором Э при более высоких т-ре и давлении испаряется остаток из первого Э. Остаток из второго Э испаряется в одном или нескольких Э с повышающимися т-рами и понижающимся давлением. М. Щ.

75997 П. Производство масел с низкой анилиновой точкой. Мейти (Production of low aniline point oil. Mathy Eugene V.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2695262, 23.11.54

Предложен процесс получения углеводородов с более низкой анилиновой точкой, чем исходное сырье, с большим выходом, чем в случае применения метода избирательной экстракции ко всему сырью. Углеводороды применяются в качестве сырья для произ-ва печной сажи и для приготовления парафинового масла. В процессе газойлевое сырье (аналиновая точка 51,7—71°, пределы выкипания 230—395°) разделяется на две части. Одну часть сырья подвергают экстракции избирательно действующим р-рителем (объемные отношения р-рителя к сырью берутся в пределах от 0,5 : 1 до 5 : 1), который извлекает из нее ароматич. углеводороды с анилиновой точкой от —50° до 4°. Экстракцию проводят при т-рах порядка 10—71°. После экстракции из каждой фазы выделяют р-ритель и снова возвращают его на экстракцию. Парафиновое углеводородное масло, освобожденное от р-рителя, используют как парафиновый газойль. Ароматич. экстракт, освобожденный от р-рителя, смешивают со второй частью газойлевого сырья и полученную смесь выводят из процесса в виде углеводородного продукта, имеющего нужную анилиновую точку, меньшую, чем анилиновая точка сырья, причем выход этого углеводородного продукта выше, чем при экстракции всего продукта. И. Ш.

75998 П. Смазочный материал. Лоренс, Смит, Погорилла (Lubricant. Lawrence Franklin I. L., Smith Robert K., Pohorilla Michael J.) [Kendall Refining Co.]. Пат. США 2721181, 18.10.55

Патентуется смазочный материал, состоящий из смазочного масла: фракции минер. масла, синтетич. масла, напр., производных полиалкиленоксида или 2-этилгексилсебацината, и 5—100% органич. соединения бора. Для получения последнего в жидкую парафинистую нефтяную фракцию, кипящую в пределах 176—427°, пропускают при т-ре 151—196° газ, содержащий свободный O_2. Во фракцию должна быть добавлена H_3BO_3 или HBO_2 в кол-ве 1—3 эквивалента на 1 моль парафинового углеводорода. Газ пропускают со скоростью, обеспечивающей подачу не более 0,017 *м*³O_2 на 3,78 *л* фракции в 1 час. Получают продукт р-ции, содержащий не менее 0,2 вес. % химически связанного бора, добавляемого в кол-ве достаточном для ингибирования окисления. В некоторых случаях предварительно отгоняют легкие фракции. Минер. масло может содержать значительное кол-во ароматич. углеводородов. Для предупреждения гидролиза органич. соединений бора добавляют 0,1—5,0 вес % (на соединение В) спирта из числа полиэтиленгликолей, полипропиленгликолей, глицерина, пентаэритрита, маннита или сорбита или же одноатомного алифатич. спирта с 5—20 атомами С в молекуле. Е. П.

75999 П. Способ получения высокомолекулярных углеводородных масел. Клар, Гётель, Трамм (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Kohlenwasserstofföle. Clar Karl, Goethel Herbert, Tramm Heinrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 934 765, 3.11.55

Высокомолекулярные углеводородные масла получают путем полимеризации непредельных углеводородов, образующихся при крекинге фракции синтина, выкипающей при т-ре 150°. В качестве катализатора полимеризации применяется $AlCl_3$, причем $AlCl_3$, использованный однажды в процессе полимеризации, применяется в дальнейшем в качестве разбавителя для небольших кол-в свежего $AlCl_3$. Для получения менее вязких масел берут 0,5% свежего $AlCl_3$, считая на комплекс; процесс полимеризации ведут при постепенном повышении т-ры от 20 до 80—100°. При получении более вязких масел свежий $AlCl_3$ прибавляют в кол-ве до 1,3%, а продолжительность конденсации увеличивают на 16—18 час. в тех же условиях т-ры. Б. Э.

76000 П. Консистентная смазка с антикоррозийной присадкой. Меркер (Grease compositions containing an antirust. Merker Robert L.). Пат. США, 2722516, 1.11.55

Для улучшения антикоррозийных свойств консистентных смазок к ним предлагается добавлять водорастворимые нейтр. соли одно- и двуосновных карбоновых к-т как нормального, так и изостроения с 6—10 и 7—20 атомами С в молекуле к-ты, соответственно. Для синтеза водорастворимых солей щел. и щел.-зем. металлов, аммония или аминов используются одноосновные к-ты: гексановая, гептановая, октановая, 2-нонановая и декановая, и двухосновные к-ты: нимелиновая, пробковая, тетраметилянтарная, азелаиновая, гептилмалоновая, бутиладипиновая, себациновая, додекандикарбоновая, тетрадекандикарбоновая и гексадекандикарбоновая. Патентуется добавление к консистентным смазкам, полученным загущением смазочных масел металлич. мылами небольшого кол-ва антикоррозийной присадки — водорастворимой соли дикарбоновой к-ты с 8—10 атомами С, у которой карбоксильные группы находятся на противоположных концах алкиленовой цепочки с 6—8 атомами С. Ввиду нерастворимости описываемых присадок в минер. маслах, для их диспергирования в консистентных смазках используются трехроликовые мельницы. Испытания на коррозию стальных деталей, покрытых смазкой, содержащей от 0,2—0,5 вес.% присадки (при т-ре 80° в присутствии воды), показали их высокую антикоррозийную активность. В. С.

76001 П. Консистентные смазки на основе сульфонатов. Спраул, Паттенден (Sulfonate base lubricating greases. Sproule Lorne W., Pattenden Warren C.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 507437, 16.11.54

Патентуется консистентная смазка с высокой т-рой плавления, состоящая, в основном, из минер. смазочного масла с вязкостью от 12,5 *сст* при 37,8° до 208 *сст* при 100°, содержащего 5—25 вес. % (на конечный продукт) растворимой в масле соли сульфоната (напр., Ba), кислотный радикал которой имеет мол. вес > 300, но не превосходит значительно 500 и 3—20% не растворимой в масле соли (напр., Na) алкилсульфокислоты с мол. в. 96—250. В другом варианте в качестве 1-го сульфоната берут Ca-соль сульфокислоты с мол. в. 300—400, в качестве 2-го — Ca-соль этансульфокислоты. Кол-во обоих сульфонатов должно быть достаточным для загущения масла до консистенции смазки. Е. П.

См. также: Свойства консистентных смазок 74594. Испытания нефти и нефтепродуктов 74730, 75281, 75363, 75410. Перераб. природн. газов 76896. Нефтехранилища, корр. 76969. Хим. перераб. нефти, корр. 76977. Алкилирование ароматических соединений 74819, 74877. Хим. переpаб. нефти, оборудование 77062. Природные газы, оборудование 77665. Нефть, хранение 77086, 77130. Горение в двигат. 77105.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

76002 К. Химия и технология алифатических углеводородов. Азингер (Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe. Asinger Friedrich. Akademie-Verlag, Berlin, 1956, 719 S.) (нем.)

76003 П. *п,п'*-Диаминодифенил — ингибитор полимеризации диацетилена. Нелсон (*p,p'*-Diaminodiphenyl as a polymerization inhibitor for diacetylene. Nelson Herbert H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2715105, 9.08.55

п,п'-Диаминодифенил применяется в кол-ве 0,01—5% от общего веса диацетилена и р-рителя, в котором находится последний. Г. Ш.

76004 П. Способ получения бромистого метила. Хютер, Петцольд (Verfahren zur Herstellung von Methylbromid. Hüter Ludwig, Petzold Martin) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 933986, 6.10.55

CH_3Br (**I**) получают р-цией CH_3OH с Br_2 и S в присутствии H_2SO_4, приводя р-цию и перегонку **I** при повышенной т-ре (75—85°) и повышенном давлении. В реакционный сосуд (емк. 900 *л*) непрерывно действующей установки при 75° и 2,75 *ат* подают 324 *кг/час* технич. Br_2, 158 *кг/час* CH_3OH и 27 *кг/час* S. Фракционированной перегонкой отбирают 378 *кг/час* 99%-ного **I** и непрерывно удаляют разб. H_2SO_4 (66 *кг/час* H_2SO_4, 30 *кг/час* CH_3OH и 25 *кг/час* воды). Получаемый **I** имеет т. кип. 33,5° и может применяться без дополнительной очистки. В. К.

76005 П. Способ получения 1,1,2-трихлорэтана из *транс*-1,2-дихлорэтилена или *цис*-1,2-дихлорэтилена и хлористого водорода. Зенневальд, Поль, Вестфаль (Verfahren zur Herstellung von 1,1,2-Trichloräthan aus trans-1,2-Dichloräthylen bzw. cis-1,2-Dichloräthylen und Chlorwasserstoff. Sennewald Kurt, Pohl Franz, Westphal Horst) [Knapsack-Griescheim Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 939324, 23.02.56

1,1,2-трихлорэтан (**I**) получают из 1,2-дихлорэтилена (**II**) и HCl при т-ре до 110°, проводя первую стадию процесса при 50—70° под давлением, напр., при 10—40 *ати* и вторую стадию при т-ре до 110° и нормальном давлении или при давл. 1—40 *ати*. Образова-

ние побочных продуктов, напр. пентахлорбутана, предотвращают прибавлением $< 1\%$ $AlCl_3$, считая на образующийся **I**. В качающийся автоклав из стали V_4A помещают 265 *г* охлажденного **II** и 3 *г* измельченного безводн. $AlCl_3$. Нагнетают HCl до давл. 30 *ати* и при встряхивании нагревают 30—40 мин. при 60°. Давление при этом повышается на 40—50 *ат*. При достижении т-ры 60—70° давление быстро падает до нуля. Т-ру поднимают до 90°, после этого пропускают HCl при практически нормальном давлении до прекращения поглощения HCl (25—40 мин.). Продукты р-ции перегоняют. Получают 310 *г* **I** (выход 85%) и непрореагировавший **II**; побочные продукты и продукты разложения отсутствуют. В смесь 265 *г* **II** и 2,5 *г* безводн. $AlCl_3$ нагнетают HCl до давл. 30 *ати*. При т-ре $\sim 60°$ давление быстро падает. Дальнейшим нагнетанием HCl создают давл. 25—30 *атм* при 85—90°. Поглощение HCl заканчивается через 10 мин. После перегонки получают 348 *г* **I**, выход 95,5%. В. К.

76006 П. Очистка винилхлорида (Purification of vinylchloride.) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 166516, 26.01.56

Для очистки мономерного винилхлорида его обрабатывают в жидкой фазе твердой гидроокисью щел. металла. В. К.

76007 П. Способ получения пропиленхлоргидрина. Ферреро, Фламм, Фуре (Procédé de préparation de chlorhydrine propylénique. Ferrero Paul, Flamme Léon R., Fourez Michel) [Soc. Carbochimique, Soc. An.]. Франц. пат. 1071177, 26.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 107 (франц.)]

Реакцию проводят с разб. пропиленом в приборе, имеющем 2 реакционных сосуда отдельно для хлора и олефина, с рециркуляцией р-ра хлоргидрина между ними, таким образом, чтобы конц-ия хлора в этом р-ре поддерживалась слабой. Л. Б.

76008 П. Способ получения спиртов гидрированием окиси углерода (Prosédé pour la transformation en alcools d'oxyde de carbone avec de l'hydrogène) [Badisene Anilin & Soda-Fabrik] Франц. пат. 1052285, 22.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3484 (нем.)]

Изобутиловый и метиловый спирты получают гидрированием CO в присутствии одного или нескольких окислов 3-валентных металлов, напр. окиси Zr, в частности, в присутствии окислов In и K, при 300—500° и давл. 50 *ат*. В примере приведено получение смеси спиртов, содержащей 51% CH_3OH, 25% *изо*-C_4H_9OH и 10,5% высших спиртов. В. К.

76009 П. Способ непрерывного получения высокомолекулярных спиртов по реакции Буво и Блана. Пулен (Procédé de fabrication en continu des alcools suivant la réaction de Bouveault et Blanc. Poulain François). Франц. пат. 1061101, 8.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6848 (нем.)]

К смеси 9,66 ч. пальмового масла, 6,76 ч. изобутилового спирта и 83,58 ч. ксилола, нагретой до 125°, непрерывно прибавляют смесь 246 ч. ксилола, 250 ч. Na и 4 ч. олеиновой к-ты. Улетучившуюся из верхней части аппарата смесь сложного эфира, спирта и р-рителя направляют в гидролизер и обрабатывают водой. Смесь спиртов и ксилола отделяют и перегоняют. Получают 7 ч. жирных спиртов. Из изобутилового эфира олеиновой к-ты, изобутилового спирта и ксилола получают олеиловый спирт. В. К.

76010 П. Полиэтиленгликоли из эфиров алкоксиуксусной кислоты. Грешем (Polyethylene glycols from ether-esters of glycolic acid. Gresham William F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 15882, 23.08.55

Процесс получения триэтиленгликоля (и других полиэтиленгликолей), состоящий в эстерификации и этерификации оксиуксусной к-ты этиленгликолем при 100—225° в присутствии слабокислых катализаторов, напр. глины, активированной к-той, гидрогенизации образовавшегося продукта, отделении триэтиленгликоля (или другого полиэтиленгликоля) от смеси продуктов и возвращении остальной смеси в р-цию. Г. Ш.

76011 П. Гидрогенолиз замещенных мета-диоксанов. Арундейл, Микешка (Hydrogenolysis of substituted meta dioxanes. Arundale Erving, Mikeska Louis A.) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США, 721223, 18.10.55

3-Метилбутанол-1 получают р-цией 4,4-диметил-1,3-диоксана с H_2 при 84—140 *ат* в присутствии $Cu\text{-}Cr_2O_3$-катализатора при 215—250°. В. К.

76012 П. Способ получения альдегидов. Хейбшоу, Рей (Verfahren zur Herstellung von Aldehyden. Habeshaw John, Rae Robin William) [Anglo Iranian Oil Co. Ltd]. Пат. ФРГ 921934, 7.01.55

Получающиеся при оксосинтезе альдегидов из олефинов высококипящие продукты отделяют от основных продуктов и частично превращают в альдегиды с помощью крекинга. Крекинг проводят либо в отсутствие катализатора при 150—450° и давл. 1—10 *ат*, либо с расщепляющим катализатором при 100—350° и давл. 1—20 *ат*. В качестве катализатора для т-р 150—300° применена синтетич. смесь силикагеля и алюмогеля. Продукт крекинга подвергают дистилляции, дистиллат присоединяют к основному продукту оксосинтеза и совместно с ним подвергают фракционированию. Высококипящий остаток гидрируют и перегоняют образовавшиеся спирты. Высококипящий продукт, полученный при оксосинтезе масляного альдегида (**I**) из пропилена, в течение 24 час. пропускали над катализатором (SiO_2-Al_2O_3-гель) при 229—238° и атмосферном давлении со скоростью 2 объема жидкости на объем катализатора в час. При фракционировании продукта получено 9% фракции, содержащей 81,4% изомасляного альдегида, и 27% фракции, содержащей 90,2% **I**. Остаток подвергли гидрированию над Ni/SiO_2 при 133—146° и 91 *ат*. Из продуктов гидрирования выделены: смесь бутиловых спиртов (16%), смесь октиловых спиртов, преимущественно 2-этилгексанол (7%), смесь HCOOH и масляных к-т (12%). В качестве катализаторов крекинга могут быть использованы, кроме указанного, пемза и активированная Al_2O_3. Приводится технологич. схема. Л. Б.

76013 П. Способ получения алифатических альдегидов, содержащих 3—5 атомов С. Нинбург, Вальдман, Плаут (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Aldehyden mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen. Nienburg Hans, Waldmann Hans Joachim, Plauth Ernst). [Chemische Verwertungs. Ges. Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ, 933338, 22.09.55

Способ получения альдегидов р-цией олефинов, содержащих 2—4 атома С, с CO и H_2 при повышенной т-ре и повышенном давлении в присутствии водн. р-ра Co-соли отличается тем, что р-цию проводят непрерывно в гомогенной среде. Продукт р-ции охлаждают, спускают давление и, не вводя CO, но прибавив воду, нагревают до т-ры $\geqslant 50°$, лучше до 80—200°. Затем смесь охлаждают, отделяют водн. фазу и возвращают ее в цикл. Р-цию проводят в вертикальной трубе, пригодной для работы под давлением, диам. 30 *мм*, высотой 2 *м* и внутренним объемом 1,5 *л*. Труба снабжена рубашкой, в которой циркулирует под давлением вода, для поддержания в трубе т-ры $> 170°$. Через трубу при общем давл. 350 *ат* снизу вверх пропускают 2,5%-ный р-р Co-ацетата (70 *мл/час*). Одновременно снизу подают в 1,7 $м^3/час$ (при нормальных условиях) смеси газов, содержащей 23% пропилена, 37% CO, 37% H_2 и 3% инертных газов. Из верхней части трубы гомогенный при этих условиях продукт

р-ции поступает через холодильник в ресивер для спуска давления, из которого выделяется в 1 час 0,3 $м^3$ отходящих газов, 1 *кг* неочищ. масляного альдегида (I), содержащего 0,05% Co и 42 *мл* воды. Добавляют воду и смесь альдегида и воды (1 *л/час*) без разделения пропускают при 150° снизу вверх через трубу емк. 1 *л*, охлаждают и разделяют две фазы. Масляная фаза, содержит 90% **I**, и не содержит Co. Водн. фазу — р-р Co-ацетата — возвращают в цикл. В таком же аппарате при 185° и 600 *ат* пропускают снизу 2,5%-ный р-р Co-ацетата (65 *мл/час*) и 1,7 $м^3$ газовой смеси, содержащей 24% $CH_2=CH_2$, 36% CO, 37% H_2. Продукт р-ции охлаждают и после отделения отходящих газов получают 0,93 *кг/час* жидкой гомогенной смеси, содержащей 0,03% Co и 7% воды. Прибавляют 10% воды и в течение 1 часа пропускают через трубу при 150°, охлаждают до 20° и разделяют две фазы. Неочищ. пропионовый альдегид имеет чистоту 86% и не содержит Co. Водн. фазу также возвращают в цикл. В. К.

76014 П. Способ получения полиендиальдегидов. Ислер, Монтавон, Рюэгг, Целлер (Förfarande för framställning av en polyendialdehyd. Isler O., Montavon M., Rüegg R., Zeller P.) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швед. пат. 151211, 151212, 23.08.55

4,9-диметилдодекатетраен-2,4,8,10-ин-6-диаль-1,12 превращают в соответствующий диацеталь, который конденсируют в присутствии кислого агента с пропенилвым эфиром и превращают образовавшийся 2,6,11,15-тетраметилгексадекатетраен-4,6,10,12-ин- 8 -диэфир-3, 14-диацеталь-1,16 в 2,6,11,15-тетраметилгексадекагексаен-2, 4,6,10,12,14-ин-8-диаль-1,16 обработкой к-той, причем происходят гидролиз и отщепление спирта из 2,3- и 14,15-положений (пат. 151211). Бутендиальдиацеталь конденсируют в присутствии кислого агента с пропениловым эфиром и превращают полученный 2,7-диметилоктен-4-диэфир-3,6-диацеталь-1,8 в 2,7-диметилоктатриен-2,4,6-диаль-1,8 обработкой к-той, причем происходят гидролиз и отщепление спирта из 2,3 и 6,7-положений (пат. 151212). Б. Ф.

76015 П. Получение ненасыщенных кетонов (Procédé de préparation de cétones non-saturées) [The Distillers Co. Ltd]. Швейц. пат. 298505, 16.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7080 (нем.)]

Кетоны общей ф-лы $CH_2RCOCH_2CHRCR=CHR$ получают из эфиров общей ф-лы $CH_2RCOCH_2COOCHRCR=$ $=CHR$ (где $R=H$, CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *н*-C_4H_9) нагреванием паров последних при 300—600° (лучше 450—550°) в течение 0,5—15 сек. Выходы лучше, чем получены ранее (нагревание при 185—200°). Г. Ш.

76016 П. Метод получения фумаровой кислоты. Ньютон (Method for the preparation of fumaric acid. Newton Lawrence W.) [Union Carbide and Carbon Corp.] Канад. пат. 513193, 24.05.55

Процесс превращения малеиновой к-ты (I) в фумаровую к-ту (II), заключающийся в нагревании (в безводн. условиях) под давлением р-ра **I** в расплавленном малеиновом ангидриде (III), содержащем 10—70% (лучше 40—60%) **I** по весу при 100—250° (лучше при 130—180°), отделении выпавшей **II** от **III**, промывании отделенной **II** определенным кол-вом воды, смешивании промывных вод, примерно, с эквимолярным кол-вом **III**. Полученную смесь повторно подвергают превращению **I** в **II**. Г. Ш.

76017 П. Способ получения адипиновой кислоты. Кох, Грёйне, Тисс (Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure. Koch Kurt, Greune Heinrich, Thiess Karl) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4562, 3.09.54

Очень чистую адипиновую к-ту (I), пригодную для получения бесцветных полиамидов и полиэфиров, получают, окисляя гексагидропирокатехин (I) 30—70%-ной HNO_3 при 20—40° в присутствии обычных ускорителей окисления. К 150 вес. ч. 52%-ной HNO_3, содержащей 0,3 вес. ч. NH_4-ванадата в течение 1,5 часа, прибавляют при хорошем перемешивании и охлаждении 54 вес. ч. **II**, поддерживая т-ру 32—37°, затем перемешивают 2 ч. при 35° и охлаждают до 0°. Выпавшие кристаллы **I** отсасывают, промывают водой, сушат на фильтре. Получают 64 вес. ч. **I** с влажностью 0,8% (выход 93,5% теор.), т. пл. 152° (с предварительным размягчением при 150—151°). При длительном нагревании до 180—200° **I** дает лишь слегка желтый плав. Разбавленную отработанную HNO_3 можно использовать повторно, укрепляя ее конц. HNO_3. Приведен пример получения **I** окислением **II** HNO_3 в присутствии V_2O_5; получаемая **I** имеет т. пл. 154°. В. К.

76018 П. Способ получения α-оксикарбоновых кислот или их эфиров. Бредерек, Тейлиг, Гомпер (Verfahren zur Herstellung von α-Oxycarbonsäuren oder ihren Estern. Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf, Theilig Gerhard) [Hellmut Bredereck]. Пат. ФРГ 919466, 25.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5651 (нем.)]

α-Галоидкарбоновые к-ты или их эфиры вводят в р-цию с $HCONH_2$, иногда в присутствии р-рителя при повышенной т-ре. 38 *г* $CH_3CHBrCOOH$ и 14 *г* $HCONH_2$ в 100 *мл* бутиленгликоля нагревают, пока не начнет выделяться NH_4Br (~15 мин.), фильтруют и получают после перегонки в вакууме 19 *г* (86%) $CH_2OHCOOC_2H_5$, т. кип. 70°/15 *мм*; $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ дает $CH_3CH_2CHOHCOOH$; $CH_2ClCOOC_2H_5$ дает $CH_2OHCOOC_2H_5$, т. кип. 70°/15 *мм*; $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ дает $CH_3CHOHCOOC_2H_5$, т. кип. 52°/10 *мм*; $CH_3CH_2CHBrCOOCH_3$ дает $CH_3CH_2CHOHCOOCH_3$, т. кип. 57—60°/10 *мм*. В. К.

76019 П. Способ получения α,β-ненасыщенных карбоновых кислот или их производных. Крёгер (Verfahren zur Herstellung von α,β-ungesättigten Carbonsäuren oder deren Abkömmlingen. Kröger Hugo) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ. 895767, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6849 (нем.)]

Винилгалогениды или их гомологи вводят в р-цию с соединениями, содержащими по крайней мере один атом O, S или N, связанный с атомом H (вода, спирты, меркаптаны, NH_3, первичные и вторичные амины, карбоновые к-ты) и карбонилами металлов в присутствии CO. Из винилбромида, $Ni(CO)_4$ и спирта при 160° получают этиловый эфир акриловой к-ты. В качестве исходных в-в можно применять винилиодид, α- или β-хлорстирол, хлоракриловую к-ту. Получаемые в-ва являются полупродуктами. В. К.

76020 П. Получение продуктов этерификации эфиров α-оксикарбоновых кислот дикарбоновыми кислотами. Реберг, Фишер (Production of dicarboxylic acid esters of alpha-hydroxycarboxylic acid esters. Rehberg Chessie E., Fisher Charles H.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2712025, 28.06.55

В качестве пластификаторов предложены полные эфиры, образующиеся при взаимодействии дикарбоновых алифатич. к-т (HOOC — X — COOH или фталевой к-ты) и эфиров алифатич. α-оксикислот R′CHOH COOR, где X — алкенил с числом атомов C⩽8, R — алкил, хлоралкил, алкоксиэтил, алкенил, хлоралкенил или тетрагидрофурил с числом C-атомов ⩽8; R′ — H или алкил. В качестве побочных продуктов получаются соединения типа ROOC — X — COOR (I), ROOC — X — COOC(R′)H-COOR, ROOCCH(R′)OOC — X — COOC(R′)HCOOC(R′)-HCOOR, $RO[OCCH(R')O]_nOC-X-CO[OC(R')HCO]_n$-OR, где $n \geqslant 2$ (II). Образование соединений типа **I** и

II подавляется добавлением к реакционной смеси соединений I и ROH соответственно. Л. Б

76021 П. Способ получения дизамещенных малоновых эфиров. Хак, Хердт (Verfahren zur Herstellung von disubstituierten Malonestern. Haack Erich, Heerdt Ruth). [VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 10375, 30.08.55

Дизамещенные малоновые эфиры общей ф-лы $R''R'''NC(R')(COOR)_2$, где R' — насыщ. или ненасыщ. алифатич., циклоалифатич. или аралифатич. углеводородный остаток, присоединенный к атому С малонового эфира через первичный или вторичный атом С; R'' и R''' — алкил, алкенил или аралкил (кроме того, R'' и R''' вместе с атомом N могут образовывать гидрированный гетероциклич. остаток) получают р-цией щел. производного N-замещ. малонового эфира в отсутствие спирта с алкил-, алкенил- или аралкилгалогенидами или с соответствующими эфирами серной к-ты или органич. сульфокислот, применяя в качестве р-рителя диалкилкарбонат. 0,1 моля Na растворяют в 40 *мл* абс. спирта и, отогнав спирт в вакууме, получают сухой алкоголят, к которому приливают 0,1 моля дипропиламиномалонового эфира и 0,6 моля диэтилкарбоната, после чего отгоняют выделившийся спирт при 70 *мм*. После прибавления бромистого кротила выпадает NaBr. Реакционную смесь нагревают 6 час. при 100—120° до нейтр. р-ции по лакмусу, охлаждают, фильтруют и отгоняют диэтилкарбонат. Остаток растворяют в HCl-к-те и осаждают дипропиламинокротилмалоновый эфир Na_2CO_3. Продукт перегоняют в вакууме через колонну. Т. кип. 106—111°/2,5 *мм*, выход 74%. Из диэтиламиномалонового эфира при нагревании с диэтилсульфатом в течение 100 час. при 110° получают диэтиламиноэтилмалоновый эфир, т. кип. 125—130°/12 *мм*, выход 60%. Из пиперидиномалонового эфира при нагревании с диэтилсульфатом (48 час.) получают пиперидиноэтилмалоновый эфир, т. кип. 152°/15 *мм*, выход 73%. Продукты служат для получения лекарственных веществ. В. К.

76022 П. Способ получения ангидридов карбоновых кислот Кёниг (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden. Koenig Franz) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 899938, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7081 (нем.)]

Ангидриды карбоновых к-т получают окислением соответствующих альдегидов O_2 в присутствии ускорителей окисления, которые кроме солей Cu, Ag, Co, Ni, Fe или Cr (за исключением солей Mn) содержат в-ва, которые являются более кислыми, чем к-ты, соответствующие получаемым ангидридам. В. К.

76023 П. Очистка уксусного ангидрида (Purification of acetic anhydride) [Courtaulds Ltd]. Австрал. пат. 200776, 1.03.56

Уксусный ангидрид, получаемый абсорбцией кетена уксусной к-той, очищают обработкой H_2O_2 или надуксусной к-той с последующей перегонкой. В. К.

76024 П. Способ получения N-диметилзамещенных амидов кислот. Даунинг (Verfahren zur Herstellung N-dimethylsubstituierter Säureamide. Downing Cole) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 910295, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5896 (нем.)]

Способ получения N,N-диметилзамещ. амидов к-т ф-лы $RCON(CH_3)_2$, где R — алкил с 1—3 атомами C, из диметиламина и уксусной, пропионовой или масляной к-ты, заключающийся в том, что диметиламин и одну из указанных к-т или ее ангидрид прибавляют к некоторому кол-ву жидкости, состоящей из N,N-диметиламида к-ты, и соответствующей к-ты, причем кол-во к-ты по отношению к кол-ву диметиламида должно быть меньше, чем требуется для образования азеотропной смеси. При получении $CH_3CON(CH_3)_2$ жидкость содержит $<21,1\%$ CH_3COOH, при получении $C_2H_5CON(CH_3)_2$ $<23,4\%$ C_2H_5COOH, при получении $C_3H_7CON(CH_3)_2$, жидкость содержит $<32\%$ C_3H_7COOH. В. К.

76025 П. Способ получения амидов ζ-галогеноксикарбоновых кислот из галоидированных лактонов. Мольденхауэр, Траутман (Verfahren zur Herstellung von ζ Halogenoxycarbonsäureamiden aus halogenierten Lactonen. Moldenhauer Otto, Trautmann Günther) (Phrix-Werke A.-G.). Пат. ФРГ 896345, 12.11.53 (Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7081 (нем.)

Метод заключается в обработке ζ-галоидированного γ-лактона NH_3 или аминами в инертном р-рителе (напр., ароматич. или хлорированных алифатич. углеводородах) при низкой т-ре. 20 ч. γ-лактона ζ-хлорэнантовой к-ты растворяют в 60 ч. CCl_4, высушенном над $CaCl_2$, р-р охлаждают ледяной водой и пропускают умеренный ток NH_3 в течение 5—7 час., отделяют осадок амида ζ-хлороксиэнантовой к-ты, т. пл. 89° (из $CHCl_3$) Г. Ш.

76026 П. Способ приготовления амидов α, β-ненасыщенных карбоновых кислот, из амидов β-галоидкарбоновых кислот (Procédé pour la préparation d'amides, d'acides carboxyliques non saturés en α, β à partir d'amides d'acides carboxyliques β-halogénés.) [CIBA, Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1017236, 11, 12. 53 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 36, 8495—8496 (нем.)].

Метод заключается в нагревании амидов β-галоидкарбоновых к-т при 100—180° (в основном при 130—140°) в присутствии алифатич. третичных аминов, содержащих 4—30 (лучше 4—9) атомов C в безводн. органич. р-рителях. К смеси 100 ч. N, N-диметил-β-хлорпропионамида, содержащего 0,5 ч. Cu-порошка (стабилизатор), прибавляют при 130—140° в течение 1 час. 75 ч. $(C_2H_5)_3N$, получают N, N-диметилакриламид, т. кип. 63—64°/0,5 *мм*. Аналогично получают: N, N-диэтилакриламид, т. кип. 66—67°/0,2 *мм*; N-изопропилакриламид, т. пл. 59°; N-бутилакриламид, т. кип. 106—108°/0,3 *мм*; N-(N', N'-диэтиламиноэтил)-акриламид, т. кип. 118—120°; N-метилакриламид, т. пл. 73—75°; пиперидид акриловой к-ты, т. кип. 93—94°/0,3 *мм*; N-циклогексилакриламид, т. пл. 110—111°. Г. Ш.

76027 П. Парофазный способ производства N-замещенных акриламидов. Кувер, Ширер (Vapor phase method of producing N-substituted acrylamides. Coover Harry W., Jr., Shearer Newton H., Jr), [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719178, 27.09.55

Способ произ-ва N-фенилакриламида состоит в нагревании N-фенил-β-N-анилинопропионамида в паровой фазе в присутствии Al_2O_3 при 300—550°; период р-ции должен быть < 10 сек. Патентуется непрерывный способ получения N-замещ. акриламидов общей ф-лы $H_2C = C(X)HCONR'R''$. В. К.

76028 П. Способ получения амидов или лактамов из оксимов. Хьюбер (Production of amides or lactams from oximes. Huber Melvin L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2721199, 18.10.55

Соответствующие оксимы кипятят с трифторуксусной к-той. В. К.

76029 П. Способ получения хлорангидрида карбаминовой кислоты. Слаком, Харди (Verfahren zur Herstellung von Carbamylchlorid. Slocombe Robert J., Hardy Edgar E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 939928, 08.03.56

Фосген (I) и NH_3-газ непрерывно вводят в стеклянную реакционную трубку при т-ре $\geqslant 450°$ (лучше 500—525°) и молярном отношении I: $NH_3 \geqslant 1$ (лучше 1,5). В 1 час вводят 3,6 моля I и 2,4 моля NH_3. Образовавшийся газообразный продукт поступает в охлаждаемый водой конденсатор для отделения NH_2COCl, который затем медленно нагревают до 190°. При этом получают 91 г циануровой к-ты, что соответствует выходу

NH_2COCl 88,5% (теор.), считая на NH_3. **I** и NH_3 смешивают в соотношении 1,5 : 1, но хороший результат получается также при молярном отношении **I**: NH_3-1,1 : 2. Возможны и другие отношения, но они всегда должны быть < 1. Кроме получения пиануровой к-ты, NH_2COCl можно применять для получения других ценных продуктов. Напр., р-цией с алифатич. и алициклич. спиртами и ароматич. в-вами, содержащими OH-группу, получают уретаны, р-цией с алифатич. алициклич. и ароматич. аминами получают производные мочевины и т. д. В. К.

76030 П. Способ получения эфиров карбаминовой кислоты. Энслин, Мейер (Förfarande för framställning av karbaminsyraestrar. Ensslin H., Meier K.) [Ciba A.-G.]. Швед. пат. 151308, 30.08.55

Эфиры карбаминовой к-ты получают, обрабатывая известным способом карбинолы общей ф-лы $R'R''C(OH)C \equiv \equiv CH$ соединениями, способными заменять оксигруппу на карбамилоксигруппу ф-лы — $OCONHR'''$. В ф-лах R' и R'' — одновалентные алифатич. или циклоалифатич. углеводородные остатки, или же R' и R'' вместе могут образовывать 2-валентный алифатич. углеводородный радикал, R'''-алифатич. углеводородный остаток. Б. Ф.

76031 П. Получение N-карбоангидридов α-аминокислот. Причард (Preparation of N-carboanhydrides of alphaamino acids. Prichard William W.) [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 515015, 26.07.55

Метод заключается в р-ции $COCl_2$ с α-аминокислотами (имеющими при азоте хотя бы 1 атом H) и их солями (с неорганич. к-той, щел. металлом или щел.-зем. металлом), которая проводится в простом эфире, не содержащем ароматич. углеводородных остатков и имеющем от 2 до 4 атомов C на каждый эфирный атом кислорода. Г. Ш.

76032 П. Способ получения хлоргидрата диаминогуанидина. Питерс, Кайзер (Method of preparing diaminoguanidine hydrochloride. Peters Grace A., Kaiser Donald W.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США, 2721217, 18.10.55

Хлоргидрат диаминогуанидина получают р-цией 2 молей гидразина с 1 молем ClCN в практически насыщ. водн. р-ре NaCl при т-ре ⩽20°. В. К.

76033 П. Получение цианамида. Ботрайт, Маккей (Preparation of cyanamide. Boatright Leslie G., Mackay Johnstone S.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2721786, 25.10.55

Метод произ-ва цианамида состоит в пропускании смеси NH_3 и CO_2, молярные соотношения которых могут быть от 1 : 20 до 20 : 1, через нагретый до 350—800° термостойкий материал с высокоразвитой поверхностью (силикагель, окислы Al, Ti, Zr и др.), адсорбирующий продукт р-ции. Лучше поддерживать т-ру > 500°, но < 800° во избежание разложения NH_3. Процесс можно вести при разрежении, при атмосферном или повышенном давлении. Последнее рекомендуется в случае высоких т-р для установления нужной скорости прохождения газов. По охлаждении силикагеля (или другого материала) из него извлекают цианамид обработкой низшим первичным спиртом или водой. Дегидратированные отходящие газы и отделенный от цианамида и высушенный силикагель (или другой материал) снова используют для указанного процесса. Для более полного использования NH_3 соотношение его и CO_2 должно быть 1 : 20; отходящий при этом газ, содержащий, в основном, CO_2 и немного воды, сушат пропусканием через H_2SO_4 и возвращают в реактор, добавляя требуемое кол-во NH_3. Метод может быть непрерывным, если из зоны р-ции непрерывно порциями удаляют силикагель, содержащий цианамид, отделяют его и возвращают в сухом состоянии в реакционную зону, куда также вводят высушенные пары непрореагировавших в-в. Пример: смесь NH_3 и CO_2 (2,5 : 1) пропускают в течение 1,5 час. со скоростью 40 г газа в 1 час через нагретую до 650 ± ±5° кварцевую реакц. трубку, приблиз. наполовину (по длине) заполненную хорошо измельченным силикагелем, помещенным в центральной части трубки. Отходящие газы (NH_3, CO_2 и H_2O) собираются в ловушки со щелочью и к-той. Силикагель охлаждают и промывают миним. кол-вом воды. Водн. р-р экстрагируют эфиром и выделяют цианамид с хорошим выходом. Следует отметить, что даже при т-ре красного каления, образующийся цианамид не уходит с поверхности катализатора с отходящими газами. И. Ш.

76034 П. Приготовление продукта, содержащего Na-соль цианамида. Винджи, Ленто (Preparation of product containing sodium acid cyanamide. Vingee Raymond A., Lento Louis L., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515169, 2.08.55

Метод получения дефолиантов, содержащих кислый Na-цианамид и $Ca(OH)_2$, заключающийся в смешении воды, $Ca(CN)_2$ (можно в виде технич. продукта) и NaOH (в мол. отношении 1—2 : 1 : 1), нагревании смеси до 90—110° в течение по крайней мере 1 часа при перемешивании. Можно применять смачивающие агенты, устойчивые по отношению к Ca. После удаления избытка воды получают практически сухой продукт. Приводится график зависимости выхода кислого Na-цианамида от т-ры и времени; лучший выход получается при 100° и времени р-ции 1,5 часа. Г. Ш.

76035 П. Способ получения замещенных нитроэтиленов. Шуман, Кальтофен (Verfahren zur Herstellung von substituierten Nitroäthylenen. Schumann Kurt, Kaltofen Rolf). Пат. ГДР 10935, 7.12.55

Метод заключается во взаимодействии ароматич. или гетероциклич. альдегидов, которые могут быть замещены в ядре, и CH_3NO_2 со щел. в-вами: KOH, NaOH, $NaOC_2H_5$, K_2CO_3, Na_2CO_3, алифатич. аминами или лучше гидратами окисей щел.-зем. металлов. К р-ру 20 г NaOH в 80 мл воды прибавляют при перемешивании и 0—5° смесь 48 г фурфурола (**I**) и 30,5 г CH_3NO_2 в течение 3 час., оставляют на 1 час., выливают на 200 г льда, подкисляют HCl (к-та), получают 1-(2-фурил)-2-нитроэтилен (**II**), выход 53,9%, т. пл. 74° (из сп.). К 200 г известкового молока (из 28 г CaO) прибавляют при перемешивании и 0—5° смесь 48 г **I** и 30,5 г CH_3NO_2 в течение 2 час., оставляют на 1 час, выливают на смесь 400 г льда и 100 мл конц. HCl, осадок промывают 2%-ной HCl, получают **II**, выход 85%. Аналогично из 100 г известкового молока (из 14 г CaO) и смеси (37,5 г *м*-$O_2NC_6H_4CHO$ и 16 г CH_3NO_2 в 50 мл CH_3OH) в течение 2 час. получают 1-(*м*-нитрофенил)-2-нитроэтилен, выход 79,6%, т. пл. 125°. Полученные соединения пригодны как исходные в-ва для синтеза инсектицидов. Г. Ш.

76036 П. Способ получения оксимов, не растворимых или плохо растворимых в воде. Кар (Förfarande för framställning av i vatten svårlösliga eller olösliga oximer. Kahr K.) [Inventa A. G. für Forschung und Patentverwertung]. Швед. пат. 150913, 2.08.55

Указанные оксимы (О) получают р-цией оксосоединений (ОС) с эквивалентным кол-вом соли гидроксиламина (СГ) при нейтр-ции к-ты, выделяющейся при р-ции, до pH 2,7—4,5. Процесс ведут таким образом, что в одной стадии берут избыток ОС, а в другой — избыток СГ. Усовершенствование способа заключается в том, что ОС смешивают при т-ре, выше т-ры плавления оксима, содержащего воду, с водн. р-ром СГ, взятой в кол-ве менее стехиометрич. необходимого для р-ции и отделяют смесь жидкого О с непрореагировавшим ОС от солевого р-ра. Жидкую смесь вводят в р-цию с избытком СГ, взятой в избытке ⩾100%, считая на кол-во, необходимое для р-ции с непрореагировавшим ОС, затем отделяют О в жидком виде от солевого р-ра. Приведена схема процесса. Б. Ф.

76037 П. Способ получения насыщенных α, ω-динитрилов. Роджерс (Verfahren zur Herstellung von gesättigten α. ω,-Dinitrilen. Roges Arthur Osmond) [E. I. Du Pont de Nemours and Co]. Пат. ФРГ 881648, 02.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7081 (нем.)]

Насыщенные α, ω-динитрилы получают р-цией насыщ. α, ω-дигалогенида с цианидом Na, K, Cu или Zn в среде эфироспиртов, напр. моноалкильного или моноарильного эфира этиленгликоля, моноалкильного эфира диэтиленгликоля или тетраметиленгликоля, диалкильного эфира глицерина или в среде тетрагидрофурилового спирта. Из 1,4-дихлорбутана и NaCN в среде монометилового эфира получают адиподинитрил (выход 90%) и δ-хлорвалеронитрил (выход 5,1%). Получен также динитрил янтарной к-ты. В. К.

76038 П. Способ регенерации фосгена (Procédé pour la récupération de phosgéne) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1089476, 17.03.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 3, 551 (франц.)]

При произ-ве изоцианатов действием $COCl_2$ (**I**) на амины отходящие газы, содержащие **I** и HCl, охлаждают до т-ры ниже кипения **I**, но выше т-ры кипения HCl и пропускают противотоком в жидкий **I**. В. К.

76039 П. Способ получения серусодержащих органических соединений. Бётхер (Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen, organischen Verbindungen. Böttcher Bruno). Австр. пат. 181275, 10.03.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7085 (нем.)]

Углеводороды или их производные, содержащие по крайней мере одну —CH = CH-группу, напр. концевую пропенильную группу, или же содержащие в цикле группу $H_3CC{=}CH$, обрабатывают избытком S или соединений, отщепляющих S при т-ре > 175°. При этом соотношение реагентов должно быть таким, чтобы на каждую ненасыщ. группу приходилось > 3 атомов S. Р-цию проводят в токе CO_2. Из 103,2 *г* анетола и 89,8 *г* S получают 80,4 *г* неочищ. кристаллич. продукта, содержащего на 4 атома H меньше, чем исходное в-во. Осерненный продукт присоединяет галоидалкилы и соли тяжелых металлов. При окислении CrO_3 получают анисовую к-ту. Обрабатывая пинен серой получают продукт состава $C_{10}H_{16}S_3$, из изопрена получают продукт состава $C_5H_4S_3$. В. К.

76040 П. Способ получения тиосоединений. Кун, Квадбек (Verfahren zur Herstellung von Thiolverbindungen. Kuhn Richard, Quadbeck Günter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 932374, 29.08.55.

Доп. к пат. ФРГ 893795.

(РЖХим., 1956, 7776). N-ацилпроизводное этиленимина вводят в р-цию с H_2S или в-вами, выделяющими H_2S. В смесь 1 об. ч. ацетилэтиленимина (получен по пат. 735008) и 2 об. ч. CH_3OH пропускают при охлаждении H_2. Реакционную смесь разгоняют в вакууме. При 138—140° (7 *мм* отгоняется N-ацетилцистамин. Выход 80% (теор.). В колонну с насадкой (напр. 160 × 8 *см*) пропускают снизу H_2S, одновременно сверху приливают по каплям р-р 50 вес. ч. N-ацетилэтиленимина в 100 вес. ч. CH_3OH. Скорость приливания регулируют так, чтобы основное тепло р-ции выделялось в середине колонны. Полученный продукт разгоняют в вакууме. В. К.

76041 П. Процесс получения винилсульфамидов. Парк (Process for preparing vinyl sulfonamides. Park Harold F.). Пат. США 2715142, 9.08.55

Парофазный процесс превращения винилсульфоната аммония (**I**) в винилсульфонамид, заключающийся в нагревании **I** при 250—400° в присутствии небольших кол-в в-в, состоящих из серы и замещ. фенолов, не испаряющихся при т-ре реакции. Г. Ш.

76042 П. Способ получения цианатов. Хампрехт, Опп (Verfahren zur Herstellung von Cyanaten. Hamprecht Günther, Opp Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933750, 06.10.55

Безводные трехзамещенные щел. соли циануровой к-ты (**I**, к-та) нагревают при 400—600°. Для получения солей можно применять технич. **I**. 43 вес. ч. технич. **I** смешивают с 117 вес. ч. 48,3%-ного KOH, смесь высушивают при 130°, 20 вес. ч. сухой массы нагревают 15 мин. при 550°. Получают 18,85 вес. ч. 93,5%-ного KOCN. 20 вес. ч. три-Na-соли **I** прокаливают 20 мин. при 600°, получают 19 вес. ч. 96%-ного NaOCN. 50 вес. ч. три-K-соли **I** прокаливают 20 мин. при 550°. Получают 49 вес. ч. 99%-ного KOCN. В. К.

76043 П. Способ получения эфиров ортофосфорной кислоты. Бретшнейдер (Verfahren zur Herstellung von Orthophosphorsäureestern. Bretschneider Horst) [Metall. Ges. A.-G.], Пат. ФРГ 842043, 16.02.56 16.02.56

Способ получения эфиров обработкой органич. в-в, способных к образованию сложных эфиров, заключающийся в том, что в-ва, не содержащие OH-групп, напр. циклич. простые эфиры — окись этилена (**I**) или пропилена, тетрагидрофуран, моно- или диангидрогекситы, свободные гидроксильные группы которых защищают этерификацией, обрабатывают $POCl_3$ в присутствии PCl_3. В 300 ч. $POCl_3$ прибавляют 3 ч. PCl_3 и при перемешивании пропускают **I**, т-ра при этом поднимается до 110—120°. После пропускания 2 *моль-экв* **I** р-ция ослабевает. Бесцветный продукт р-ции содержит главным образом ди-(β-хлорэтил)-фосфорилхлорид, $(ClC_2H_4O)_2POCl$ и немного три-(β-хлорэтил)-фосфата. Неочищ. продукт пригоден для дальнейших р-ций, напр. для р-ции с Na-нитрофенолятом или Na-хлорфенолятом, в результате чего получают в-ва, обладающие инсектицидным и фунгицидным действием. В. К.

76044 П. Способ обнаружения эфира диэтилтионофосфорной кислоты и β-этилмеркаптоэтилового спирта. Гроскопф (Process for the detection of diethylthionophosphoric acid ester of *β*-oxethylthioethyl ether. Grosskopf Karl.) [Otto Heinrich Drager]. Пат. США, 2709127, 24.05.55

Качественное определение эфира диэтилтионофосфорной к-ты и β-этилмеркаптоэтилового спирта (**I**) состоит в хроматографировании р-ра **I** на колонке с SiO_2, пропитанным хлоридом металла из группы благородных, Hg или Cu, с последующим проявлением хроматограммы сильным гетерополярным в-вом. Приведена схема прибора. Л. Б.

76045 П. Расщепление органических галоидполисиланов. Блустейн (Cleavage of organohalogenopolysilanes. Bluestein Ben A.) [General Electric Co.]. Пат. США 2709176 24.05.55

Способ получения галоидмоносиланов из органич. галоидполисиланов, в которых органич. группы, являющиеся одновалентными углеводородными радикалами, непосредственно связаны с кремнием связью C—Si, состоит в действии на полисилан галоидоводорода в присутствии третичных аминов или их солей. В качестве третичного амина могут быть использованы как гетероциклич., так и ароматич. или алифатич. амины. Л. Б.

76046 П. Реакция винилсиланов с некоторыми пергалоидалканами и гидролиз получаемых продуктов. Гордон (Reaction of vinyl silanes with certain perhaloalkanes, the products, and their hydrolysis products. Gordon Arthur F.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2715113, 9.08.55

Соединения ф-лы $(CH_2 = CH)R_nSiZ_{3-n}$, где R — одновалентный насыщ. углеводородный радикал; $n = 0 - 2$; Z — галоид, нагревают с соединениями ф-лы $X_{2m+1}C_mY$ (где X = Cl, Br; $m = 1,2$; Y = Br, J) при ⩾ 50° в присутствии в-в, образующих свободные радикалы. Г. Ш.

76047 П. Способ получения метилхлорсиланов. Барри, Гилки (Verfahren zur Herstellung von Methylchlorsilanen. Barry Arthur John, Gilkey John Woodbury) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 936444, 15.12.55

Метод состоит в нагревании остатка (**I**) (образующегося после отгонки в-в, кипящих $\leqslant 70°$ от продукта р-ции CH_3Cl с Si) с HCl (газ). Содержание HCl (газ) во вводимой смеси должно быть по меньшей мере 4 вес.%, но не больше 50 вес.%. HCl может быть разбавлен N_2 или CO_2. Процесс может быть непрерывным (при пропускании смеси через нагретую до 400—900° трубку, покрытую внутри кварцем (**II**), глиноземом (**III**) или кремневой к-той -глинозем (**IV**), причем, даже после 24 час. скорость р-ции не снижается; непрореагировавшая часть **I** и HCl возвращают в р-цию или раздельно или в смеси) или периодич. (в автоклаве, давление до 105 *ат*, т-ра р-ции 200—500°). Точный состав **I** неизвестен. В различных условиях р-ции CH_3Cl с Si (т-ра, скорость введения исходных в-в, катализаторы) можно получить в **I** соединения, содержащие различное кол-во органич. групп на 1 атом Si; вообще **I** содержит от 1,4 до 2,8 подвижных Cl-атомов на 1 атом Si и от 1 до 1,5 углеводородных остатков на 1 атом Si. **I** содержит SiSi-, SiOSi- и SiCSi-связи, которые реагируют с HCl, вероятно, следующим образом:

$$\rangle\mathrm{SiSi}\langle + \mathrm{HCl} \rightarrow \rangle\mathrm{SiH} + \rangle\mathrm{SiCl}; \quad \rangle\mathrm{SiOSi}\langle + \mathrm{HCl} \rightarrow \rangle\mathrm{SiCl} + \rangle\mathrm{SiOH}; \quad \rangle\mathrm{SiCH_2Si}\langle + \mathrm{HCl} \rightarrow \rangle\mathrm{SiCH_3} + \rangle\mathrm{SiCl}.$$

I и HCl ($\sim$1 моль на 185 *г* **I**) вводят в нагретую трубку из нержавеющего материала длиной 1,22 *м* и внутренним диам. 2,54 *см*, продукты р-ции собирают в два приемника, один из которых охлаждают водой, а другой твердой CO_2, содержимое обоих приемников объединяют и фракционируют; в-ва, кипящие между 35 и 75°, анализируют с помощью ИК-спектров. В ряде опытов получают (последовательно указаны материал, которым покрыта трубка внутри, т-ра в °C, скорость введения **I** в *мл/мин*, скорость введения HCl в *мл/мин*, продолжительность опыта в час, вес. % образовавшихся $SiCl_4$, CH_3SiCl_2, $(CH_3)_2SiCl_2$, CH_3SiCl_3): **II**, 700, 2, 300, 4,5, 4,2, 2,3, 13,5, 20,2; **II**, 750, 2,12, 300, 6, 4,5, следы, 18,1, 25,6; **IV**, 500, 2,77, 300, 4,3, 5,3, 2,1, 9,2, 23,8; **IV**, 600, 2,1, 300, 3,5, 5,4, 1,8, 8,2, 29,5; **III**, 450, 2,1, 300, 2,25, 9,6, следы, 5,1, 21,2; **III**, 600, 2,1, 300, 4,75, 13,5, следы, 9,2, 39,5; без покрытия, 700, 4,3, 500, 3,25, 8,9, 0.8, 10,3, 28,8. Во вращающийся автоклав емк. 2,4 *л* загружают **I** и HCl и нагревают до определенной т-ры, после конца р-ции охлаждают до 20° и продукт фракционируют. В ряде опытов получают (последовательно указаны загрузка **I** в *г*, загрузка HCl в *г*, т-ра в °C, давление в *ат*, продолжительность опыта в час, вес продуктов р-ции в *г*, вес. % образовавшихся $SiCl_4$, CH_3HSiCl_2, $(CH_3)_2SiCl_2$, CH_3SiCl_3): 600, 97, 342—354, 94,5—97,3, 16, 620, 5,5, 1,8, 11,3, 43,4; 600, 97, 390—400, 112—114,8, 16, 610, 11,8, 1,8, 11,3 38,7; 600, 132, 295—310, 94,5—110.2, 16, 550, 5,9, 2, 7,3, 35,5; 600, 97, 395—409, 99,7, 2, 605, 9,5, 0,9, 4,2, 31. Вес. % рассчитывают, исходя из общего веса продуктов р-ции. И в непрерывном и в периодич. процессах используют **I** приблизительно следующего состава: 18,3% инертных углеводородов, 4,4% метилхлорсиланов ф-лы $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$, 27% высших алкилхлорсиланов ф-лы R_nSiCl_{4-n}, 6,1% дисилоксанов ф-лы $(CH_3)_nSi_2OCl_{6-n}$, 4,4% $Cl_3SiSiCl_3$, 8,8% метилхлордисиланов ф-лы $(CH_3)_nSi_2Cl_{6-n}$, 26,9% соединения ф-л $(CH_3)_n(SiCH_2Si)Cl_{6-n}$, $(CH_3)_nSiCH_2CH_2Si(Cl_{6-n})$, $(CH_3)_n(SiCH_2SiCH_2Si)Cl_{8-n}$, 4,1% неперегоняющегося остатка, содержащего высокополимерные силаны, силоксаны и др. в-ва; во всех случаях $n = 1,2,3$. Г. Ш.

76048 П. Хлорирование хлорметилметилсиланов. Спейер (Chlorination of chloromethylmethylsilanes. Speier John L., Jr) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2715134, 9. 08. 55

Метод получения поли-(монохлорметил)-силанов (**I**), заключающийся в непрерывном пропускании через реакционную зону Cl_2 и метилхлорметилсиланов общей ф-лы $(CH_3)_a(CH_2Cl)_bSiCl_{4-a-b}$, (где $a = 1, 2, 3$; $b = 1, 2$; $a + b = 2, 3, 4$) при т-ре между т-рой кипения вводимого метилхлорметилсилана и т-рой кипения хлорированного продукта, содержащего на 1 атом Cl (на каждый атом Si) больше, чем вводимое соединение, причем образующиеся **I** конденсируют и непрерывно удаляют из аппарата. Дается чертеж аппаратуры. Г. Ш.

76049 П. Гидрирование кремнийорганических соединений. Уагнер (Hydrogenation of silicon compounds. Wagner George H.) [Union Carbide Canada, Ltd]. Канад. пат. 509116, 11.01.55

Соединение, имеющее один атом Si в молекуле, получают нагреванием при т-ре $\geqslant 300°$ и давл. $\geqslant 35$ *ат* в-ва, содержащего галоид и имеющего Si — Si связь (напр., хлорированных производных дисилана), в присутствии H_2. Б. К.

76050 П. Метод получения производных оловоорганических соединений. Мак, Паркер (Method of preparing organo-substituted stannane derivatives. Mack Gerry P., Parker Emery) [Advance Solvents & Chemical Corp.]. Пат. США 2727917, 20.12.55

Метод заключается в р-ции соединений ф-лы $R_xSn(OCH_3)_y$; (где R — одновалентный углеводородный радикал; $x + y = 4$; $x = 2,3$) с органич. соединениями, содержащими подвижный водородный атом в безводн. условиях, и отгонке образующегося при р-ции CH_3OH. Г. Ш.

76051 П. Арсоносоединения и метод их приготовления. Фокс, Веннер (Arsono compounds and method of preparation. Fox Herman H., Wenner Wilhelm) [Hoffmann-La Roche Ltd.]. Канад. пат. 514570, 12.07.55

N-(*n*-Арсонобензил)-глицинамид и его соли получают взаимодействием *n*-арсонобензиламина, растворенного в водн. NH_3 или KOH с хлорацетамидом. Г. Ш.

76052 П. Способ получения эфиров титановой кислоты. Раст, Спайалтер (Method of preparing esters of titanic acid. Rust John B., Spialter Leonard) [Montclair Research Corp., Ellis-Foster Co.]. Пат. США 2709174, 24.05.55

При взаимодействии $TiCl_4$ с эпоксиалканами получаются β-хлоралкиловые эфиры титановой кислоты. Л. Б.

76053 П. Способ дегидрохлорирования хлорсодержащих соединений. Хамфрис (Procédé de déshydrochloruration des composés de chlore. Humphreys David D.) [Ethyl. Corp.]. Франц. пат. 1068983, 2.07.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 4, 772 (франц.)]

Полихлорциклогексан контактируют при повышенной т-ре с каталитич. кол-вом в-ва ф-лы *MmXn*, где M — щел. или щел.-зем. металл. X — галоид или радикал, замещающийся галоидом при взаимодействии с галоидоводородными к-тами при т-ре не более 180°; *m* и *n* — небольшие целые числа. Л. Б.

76054 П. Гексагидронафталин (Hexahydronaphthalene) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 167077, 8.03.56

Транс-1-окси-4-кето-2-алкокси-4а-метил-1, 4, 4а, 5, 8, 8а-гексагидронафталин, алкоксильная группа которого содержит 1—5 атомов С, получают, обрабатывая соответствующий транс-1,4-дикето-2-алкокси-4а-метил-1, 4, 4а, 5,

8, 8а-гексагидронафталин цинком и разб. CH_3COOH. В. К.

76055 П. Способ получения тетралонов, замещенных в положении 1. Гроб (Process for the manufacture of tetralones substituted in the 1-position. Grob Cyril) [Organon, Inc.]. Пат. США 2715143, 9.08.55

Метод введения алкильных групп в 1-е положение 5,8-диалкокситетралонов-2 (**I**) обработкой продукта р-ции **I** и щел. металла галоидалкилом в жидкой среде, в которой щел. металлич. производное **I** нерастворимо. Г. Ш.

76056 П. Замещенные фенантреноны-2. Ноулс (Substituted phenanthren-2-ones. Knowles William S.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 513154, 24.05.55

dl-анти-транс-1,8а-диметил- $\Delta^{6,10a(1)}$ - декагидрофенантренона-2 получают гидрированием 1,8а-диметил-$\Delta^{6,9,10a(1)}$ -октагидрофенантренона-2 в присутствии $Pd/SrCO_3$; аналогично восстановлен 8а-метил-$\Delta^{6,9,10a(1)}$--октагидрофенантренон-2. Г. Ш.

76057 П. Производство замещенных фенантренов (Production of substituted phenanthrene) [Research Corp.]. Англ. пат. 719529, 1.12.54

1,14-Диметил-2-кето-2,3,4,5,8,12,13,14 - октагидрофенантрен (**I**) получают из 1-(β-пропиоэтил)-2-кето-10-метил-1,2,5,8,9,10-гексагидронафталин-1-альдегида с помощью мягкого конденсирующего агента — напр. KOH в водн. органич. р-рителе или HCl в CH_3COOH, вызывающего циклизацию. **I** может быть окислен OsO_4, пербензойной к-той, C_6H_5COOAg и иодом или H_2O_2 в присутствии OsO_4 в качестве катализатора. Продукт окисления, если необходимо, гидролизуют в 6,7-диокси-1,14-диметил-2-кето-2,3,4,5,6,7,8,12,13,14-декагидрофенантрен, который превращают в изопропилиденовое производное конденсацией с ацетоном в присутствии безводн. $CuSO_4$. Каталитич. гидрирование получающегося продукта в неполярном р-рителе, напр. C_6H_6, с последующим введением с помощью ортомуравьиного эфира в положение 3 формильного остатка и защитой его конденсацией с метиланилином приводит к изопропилиден-6,7-диокси-2-кето-1-метиланилинометилен - 3,14-диметил-2,3,4,5,6,7,8,12,13,14-декагидрофенантрену, который с акрилнитрилом в присутствии четвертичных солей аммония превращается в изомерные цианэтильные производные, омыляемые без разделения в соответствующие к-ты. Жидкий изомер отделяют и превращают в лактон, напр., кипячением с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa. Лактон с метилмагнийгалогенидом дает D-гомостероид, окисление которого, напр., йодной к-той, приводит к 1,2-бис-(альдегидометил)-2,13-метил-7-кето-1,2,3,5,6,7,9,10,11,13 - декагидрофенантрену (см. также англ. пат. 712550, 712599, 712600). См. РЖХим, 1956, 44504, 40870, 52147. И. Ш.

76058 П. Способ очистки загрязненных лактамов (Verfahren zur Reinigung von unreinen Lactamen) [Der Niederländische Staat, vertreten durch De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Австр. пат. 180058, 10.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3966 (нем.)]

Лактамы, напр., получаемые при переработке отходов полиамидных смол, растворяют в олеуме, содержащем 2—10 вес. % SO_3; р-р нагревают до 120—190°. Нейтр-цией выделяют масляный слой, который перегоняют. При переработке отходов полиамида, полученного полимеризацией капролактама, получают очищ. капролактам. В. К.

76059 П. Взаимодействие дициклопентадиенилжелеза с альдегидами. Грехэм (Aldehyde-dicyclopentadienyliron reaction product and method of making. Graham Peter J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2709175, 24.05.55

При р-ции дициклопентодиенилжелеза с альдегидом RCHO (R-углеводородный радикал) получается нерастворимый в воде и нелетучий продукт. Л. Б.

76060 П. Получение диарилэтанов (Preparation of diarylethanes) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 200302, 05.01.56

При получении 1,1-диарилэтанов р-цией ацетилена с моно- и (или) диалкилзамещ. бензолами в присутствии катализатора, содержащего H_2SO_4 и соединения Hg, ацетилен применяют в кол-ве 15—45% от кол-ва стехиометрич. необходимого для р-ции со всеми взятыми моно- и (или) диалкилзамещ. бензолами. В. К.

76061 П. Способ получения фенилциклогексана каталитическим гидрированием дифенила. Шукман (Verfahren zur Herstellung von Phenylcyclohexan durch katalytische Hydrierung von Diphenyl. Schuckmann Gustav von) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 937950, 19.01.56

Фенилциклогексан получают каталитич. гидрированием дифенила в присутствии Cu — Cr-катализатора, не содержащего Ni и Co (получен по герм. пат. 851053), при 240—260° и давлении H_2 20—250 *ат* 300 ч. дифенила и 12 ч. Cu — Cr-окисного катализатора, содержащего 31,9% Cu и 23,4% Cr, обрабатывают H_2 под давл. 200 *ати* при 250° до прекращения р-ции (4—4,5 часа). После отделения катализатора получают 300 ч. фенилциклогексана с n^{20} D 1,5250, что соответствует выходу 96%. Если при той же т-ре и давл. H_2 дать выдержку еще 1 час, результаты опыта практически не меняются. Таким образом, применяемый катализатор в данных условиях действует строго селективно, так что гидрируется только одно ядро. В. К.

76062 П. Способ выделения 1, 2, 4, 5-тетрахлорбензола. Розин (Treatment of tetrachlorobenzene. Rosin Jacob) [Montrose Chemical Co.]. Пат. США 2721224, 18.10.55

1, 2, 4, 5-тетрахлорбензол (**I**) выделяют из реакционной смеси, содержащей три-, тетра- и пентахлорбензолы, охлаждением смеси до т-ры $< 25°$. Выпадающий осадок, содержащий кристаллич. **I**, отфильтровывают и маточный р-р растирают вместе с водн. р-ром смачивающего в-ва. Пасту фильтруют и осадок промывают водой. В. К.

76063 П. Производство фенола (Manufacture of phenol) [Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 164803, 08.09.55

Непрерывный процесс произ-ва фенола (**I**), состоящий в нагревании тонкоизмельченной смеси щел. соли бензолсульфокислоты и гидрата окиси щел.-зем. металла при 350—450° (во взвешенном состоянии) и отделении **I** из твердого остатка р-ции (OP) улучшен тем, что OP циркулирует через реактор и к нему непрерывно добавляется исходная смесь в кол-ве 10—15% от общего веса вводимых веществ. Г. Ш.

76064 П. Способ получения простых эфиров фенола из арилмоносульфокислот. Тайрер (Verfahren zur Herstellung von Phenoläthern aus Arylmonosulfonsäuren. Tyrer Daniel) Пат. ГФР 901176, 07.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3967 (нем.)]

Простые эфиры фенола получают нагреванием твердой смеси соли арилмоносульфокислоты со щел. металлом, с неорганич. основанием и газообразным спиртом в отсутствие O_2 в таких условиях, чтобы образующийся простой эфир фенола отгонялся во время р-ции. К смеси соли сульфокислоты с KOH полезно прибавлять окись или гидроокись щел.-зем. металла, сульфит или сульфат щел. металла, мелкоизмельченный уголь или смесь этих в-в в кол-ве $\geqslant 2\%$ (20—30%) от веса реакционной смеси. В. К.

76065 П. Способ получения ароматических нитроспиртов. Краусс, Оле (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Nitroalkoholen. Krauss Wilhelm, Ohle Heinz). Пат. ГДР 10292, 25.08.55

Ароматические нитроспирты (НС) формулы $O_2NACH(OH)R$, где A — любой ароматич. остаток (напр., фенилен или нафтилен), который может содержать нейтр. или основные заместители; R — любая груп-

па, не содержащая явно выраженных кислых заместителей, таких как энольная или фенольная оксигруппа, карбонильная или сульфогруппа, получают из соответствующих сложных эфиров НС с карбоновыми к-тами, отщепляя ацильную группу р-цией с каталитич. кол-вом алкоголята щел. металла. Можно исходить из ароматич. соединений ф-лы $O_2NACHClR$, которые р-цией с щел. солями карбоновых к-т превращают в сложные эфиры ф-лы $O_2NACH(R)OCOR'$ и без выделения обрабатывают каталитич. кол-вом алкоголята щел. металла. 390 *г* *n*-нитробензилацетата (**I**), т. пл. 78°, суспендируют в 2 *л* абс. CH_3OH, к суспензии прибавляют р-р 4 *г* Na в 100 *мл* абс. CH_3OH и перемешивают до тех пор, пока **I** не растворится (15 мин.). После этого в течение 1 часа прибавляют 17 *мл* 10 н. HCl, отгоняют CH_3OH, промывают измельченный остаток водой и сушат. Получают 300 *г* неочищ. *n*-нитробензилового спирта (**II**). После перекристаллизации из 1200 *мл* C_6H_6 получают 280 *г* **II** с т. пл. 94°. Вместо кристаллизации **II** можно очищать перегонкой в высоком вакууме (т. кип. 124°/0,07 *мм*). Из 32,5 *г* *о*-$O_2NC_6H_4CH_2Cl$ в безводн. *н*-C_3H_7OH действием $KOOCCH_3$ и *н*-C_3H_7ONa получают 27 *г* *о*-$O_2NC_6H_5CH_2OH$ с т. пл. 74°. 20 *г* диацетил-*dl*-хлорамфеникола т. пл. 114° в абс. CH_3OH с CH_3ONa дает *dl*-хлорамфеникол, выход колич., т. пл. 150—151° (из разб. CH_3OH). Из 2,4-динитробензилацетата в среде абс. C_2H_5OH действием CH_3ONa получают 2,4-динитробензиловый спирт, выход колич.; т. пл. 113—115°. Способ особенно пригоден для получения **II** (сырье для произ-ва *n*-нитробензальдегида и *n*-нитробензойной к-ты) и хлорамфеникола и его О-ацильных производных. Б. Ф.

76066 П. Способ получения терефталевого диальдегида. Юргелейт (Verfahren zur Herstellung von Terephthaldialdehyd. Jurgeleit Wolfgang), Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 937891, 19.01.56

Терефталевый диальдегид (**I**) получают, пропуская ω,ω'-галоид-*n*-ксилол в газовой фазе над катализатором окисления (Мо-окись, уранилмолибат, V_2O_5 на пемзе) в смеси с воздухом при 300—600° (предпочтительно при 330—400°). Скорость пропускания смеси подбирают так, чтобы время ее пребывания над катализатором составляло ⩾1 сек. (лучше 4—5 сек.). Применяют смеси, содержащие большой избыток воздуха (20—30 объемн. ч. воздуха на 1 объемн. ч. паров *n*-ксилилендигалогенида). 5 *г* *n*-ксилилендихлорида расплавляют в атмосфере N_2, расплав медленно и равномерно прибавляют по каплям в испаритель, из которого пары увлекаются током воздуха (скорость 0,6—0,8 *л/мин*) в кварцевую трубку (внутренний диам. 20 *мм*, длина 250 *мм*), наполненную V_2O_5, нанесенной на пемзу; т-ра в трубке ~380°. Время контактирования 4—5 сек. Охлажденную смесь пропускают снизу в цилиндр, наполненный кольцами Рашига, орошаемыми C_6H_6, который используют повторно. Выпавшую терефталевую к-ту отфильтровывают, C_6H_6 отгоняют, получают смесь **I** с небольшим кол-вом *n*-формилбензойной к-ты и непрореагировавшего *n*-ксилилендихлорида. **I** очищают перегонкой с паром. Выход **I** 76%, конверсия — 25%. Описано также получение **I** из *n*-ксилилендибромида. **I** является промежуточным продуктом, напр. для получения красителей. Б. Ф.

76067 П. Производство диксилилфталидов (Production of dixylyl phthalides) [Petrochemicals, Ltd]. Англ. пат. 718711, 17.11.54

Из комплекса фталилхлорида (получаемого из дихлорангидрида фталевой к-ты, нагреванием с $AlCl_3$) с избытком $AlCl_3$ и ксилола, который берут в избытке (70—200%), служащего также р-рителем получают диксилилфталид. Р-цию лучше проводить путем выдерживания смеси, содержащей комплекс и ксилол, при 15—20° в течение 20—200 мин., нагревая затем до 40—100° (лучше 50—70°). Когда комплекс реагирует со смесью изомерных ксилолов в которой *м*-изомер содержится в кол-ве 2 молей на 1 моль комплекса (*м*-изомер — наиболее реакционноспособный, *о*-изомер—наименее), преимущественно образуется диксилилфталид из *м*-изомера. Комплекс фталилхлорида с $AlCl_3$, реагируя с *м*-ксилолом или *n*-ксилолом, дает ди-*м*- или ди-*n*-ксилилфталид, соответственно. Из смеси *м*- и *n*-ксилолов, взятой в избытке, получают ди-*м*-ксилилфталид. В качестве побочных продуктов в указанных р-циях образуются диметилбензоилбензойные кислоты. И. Ш.

76068 П. Способ приготовления алкилированных в ядро 2, 4, 6-триоксиацилофенонов. Ридль (Verfahren zur Herstellung von kernalkylierten 2, 4, 6-Trioxyacylophenonen. Riedl Wolfgang) [Knoll Akt. Ges. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 899198, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 36, 8444 (нем.)]

Указанные соединения получают р-цией Na производных 2, 4, 6-триоксиацилофенонов (или их алкилированных в ядро производных) с аралкилгалогенидами, обладающими подвижным галоидом в атмосфере инертного газа в среде недиссоциирующего р-рителя. Ди-Na-фенолят флоризовалерофенола (**I**) + γ,γ-диметилаллилбромид (**II**) в абс. эфире и C_6H_6 при 0° в токе N_2 → 3,5-ди-(γ, γ-диметилаллил)-2,4,6-триоксиизовалерофенон-1 (**III**); в смеси эфира + CH_3OH из **I** и **II**, кроме **III**, образуется 3-фенилфлоризовалерофенон, т. пл. 138,5—140°. Три-Na-фенолят **I** + 3 моля **II** → лупулон, т. пл. 91,5—92,5°. Три-Na-фенолят флорацетофенона + 3 моля **II** → 1-ацетил-3,3,5-три-(γ, γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1, 5-диол-2, 6-он-4, т. пл. 119—120°. Три-Na-фенолят флор-*н*-бутерофенона + 3 моля **II** → 1-*н*-бутирил-3,3,5-три-(γ, γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1,5-диол-2, 6-он-1, т. пл. 106—107°. Три-Na-фенолят флоризобутирофенона + 3 моля **II** → 1-изобутирил-3,3,5-три-(γ, γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1, 5-диол 2,6-он-4, т. пл. 91—92°. Три-Na-фенолят-флор-*н*-капрофенона + 3 моля **II** → 1-*н*-капронил-3,3,5-три-(γ, γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1, 5-диол-2, 6-он-4, т. пл. 89—90°. Также получены: 1-изокапронил-3,3,5-три (γ, γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1, 5-диол-2, 6-он-4, т. пл. 89—91°; 1-бензоил-3, 3, 5-три-(γ, γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1, 5-диол-2, 6-он-4, т. пл. 149—152°; 1-фенацетил-3, 3,5-три-(γ, γ-диметилаллил)-циклогексадиен-1, 5-диол-2, 6-он-4, т. пл. 107,5—109°. Физиологически активные продукты. Г. Ш.

76069 П. Способ получения терефталевой кислоты. Рунге, Хюнханс, Райнхардт (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure. Runge Franz, Kühnhanss Gerhard, Reinhardt Herbert), Пат. ГДР 10866, 3.12.55

Метод заключается во взаимодействии $CH_3C_6H_5$ с H_2NCOCl, (который сразу после получения переводится в р-р) в присутствии катализаторов типа Фриделя—Крафтса, омылении получающегося при этом амида *n*-толуиловой к-ты (**I**, к-та) в **I** и окислении последней в терефталевую к-ту (**II**); также описано превращение амида **I** (**III**) прямо в **II**. 6 молей $COCl_2$ в час и 6 молей NH_3 в час при 450—550° дают H_2NCOCl, выход 90%. Смешивают при охлаждении р-р 50 молей H_2NCOCl в 12 *л* $C_2H_4Cl_2$ с 50 молями $AlCl_3$ и при перемешивании прибавляют 50 молей $CH_3C_6H_5$, нагревают 3 часа при 50—60°, разлагают льдом, отгоняют с паром $C_2H_4Cl_2$ и непрореагировавший $CH_3C_6H_5$, получают 10 *кг* продукта, содержащего 50—60% **III**, выход 82—90%, т. пл. 161°. Смесь 50 молей **III** и 25 *л* 4 н. NaOH кипятят до прекращения выделения NH_3, подкисляют конц. HCl, получают **I**, выход 88—92%. К р-ру 50 молей **I** в 25 *л* 4 н. NaOH прибавляют при 80—90° ~160 *л* р-ра $KMnO_4$ (до неисчезающего красного окрашивания), избыток $KMnO_4$ восстанавливают, р-р фильтруют и подкисляют 20 *л* конц. HCl, получают **II**, выход 90% (чистота 99,5—99,9%). Смесь 1 моля **III**, 350 *мл* 4 н. NaOH и 4,7 *л* 10%-ного

р-ра $KMnO_4$ кипятят 4 часа, добавляют р-р $KMnO_4$ до неисчезающего красного окрашивания, обрабатывают, как описано выше, получают **II**, выход 75—81%. Омыление и окисление можно также проводить высокопроцентной HNO_3 или избытком смеси бихромата и H_2SO_4. Получающаяся **II** может быть прямо использована как исходное в-во для приготовления пленок, фольги и волокон. Г. Ш.

76070 П. Эфиры терефталевой кислоты (Terephthalic acid esters.) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Австрал. пат. 163210, 23.06.55

Способ получения моноэфиров терефталевой к-ты заключается в окислении в жидкой фазе эфиров *n*-толуиловой к-ты и ароматич. спиртов O_2 или газами, содержащими O_2, при 80—250°. В. К.

76071 П. Ариловые эфиры арилоксиуксусных кислот (Aryl esters of aryloxyacetic acids) [Timbrol Ltd]. Австрал. пат. 166921, 23.02.56

Улучшение процесса получения ариловых эфиров арилоксиуксусных к-т, заключающееся в том, что фенолы и арилоксиуксусная к-та вводятся в р-цию при 120—300° в присутствии кислых катализаторов этерификации, напр. H_2SO_4, арилсульфокислоты и агентов, дающих азеотропную смесь с водой. Агенты подбираются по кол-ву и т-ре кипения так, чтобы вода, выделяющаяся в процессе р-ции, непрерывно удалялась. Г. Ш.

76072 П. Способ получения бензилового эфира миндальной кислоты. Клагес (Verfahren zur Herstellung von Mandelsäurebenzylester. Klages August) [Much Akt.-Ges. Chem. pharm Fabrik]. Пат. ФРГ 919467, 25.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25 ä, 5898 (нем.)]

Бензиловый эфир миндальной к-ты получают р-цией $C_6H_5CH_2OH$ с миндальной к-той в присутствии карбонатов щел.- или щел.-зем. металлов или соответствующих солей миндальной к-ты при 140—160°. Воду, выделяющуюся при р-ции, непрерывно удаляют продуванием воздуха или с помощью азеотропообразователя. В. К.

76073 П. Продукты реакции лактамов и некоторых ароматических полиизоцианатов. Мастин, Сигер (Reaction products of lactams and certain aromatic polyisocyanates. Mastin Thomas G., Seeger Nelson V.) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2698845, 4.01.55

Взаимодействием лактамов RCONH с ароматич. полиизоцианатами получают продукты ф-лы RCON—CONHR′, где R′ — ароматич. радикал, имеющий не менее одной — NCO-группы. В частности, R′ — двухвалентный ароматич. радикал, напр., C_6H_4, $C_6H_3CH_3$, $C_{10}H_6$, $C_6H_4C_6H_4$, $CH_3C_6H_3C_6H_3CH_3$, $CH_3OC_6H_3C_6H_3OCH_3$, $C_6H_4CH_2C_6H_4$, вторая валентность которого связана с —NCO-группой. Л. Б.

76074 П. 1-арилпроизводные 2-нитроизопропилфенилалканов и содержащие их смеси с инсектицидными свойствами. Джонсон (1-aryl derivatives of 2-nitroisopropylphenylalkanes and insecticidal compositions containing the same. Johnson Arnold N.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2716627, 30.08.55

Конденсацией 2-нитро-1-*n*-изопропилфенилалканолов-1 с некоторыми алкилбензолами в присутствии конц. H_2SO_4 при т-ре 5—50°, преимущественно 15—30°, получены соединения общей ф-лы *n*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CH(Ar)CHR(NO_2)$, (R — метил или этил, Ar — толил, ксилил, этилфенил, диэтилфенил или изопропилфенил), обладающие сильными инсектицидными свойствами. Исходными в-вами служат 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-пропанол-1 (**I**) и 2-нитро-1-*n*-изопропилфенилбутанол-1 (**II**) и алкилбензолы: толуол, этилбензол, ксилол, изопропилбензол и диэтилбензол. Для получения **II** 3 моля 1-нитропропана (**III**) вводят в р-цию с 1 молем *n*-изопропилбензальдегида (**IV**) в присутствии 0,2 молей 3,7 н. спиртового КОН (20°, 4 часа). По окончании р-ции подкисляют до pH 2 и отгоняют с паром избыток **III** и непрореагировавший **IV**. Аналогично с нитроэтаном получают **I**. Смесь 3,1 моля этилбензола и 1,425 моля **II** прикапывают к 595 *г* 90% H_2SO_4 и 350 *мл* CCl_4 при 5—15°, после чего 2 часа перемешивают. Полученное масло промывают $NaHCO_3$ и после отгонки с паром примесей получают с выходом 82,5% 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-*n*-этилфенилбутан. Аналогично получены: 2-нитро-1,1-бис-(*n*-изопропилфенил)бутан, выход 59,5%, 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-*n*-этилфенилпропан, выход 60%, 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-*n*-толилбутан, выход 83%, 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-ксилилбутан, выход 85%, а также 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-диэтилфенилбутан, 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-диэтилфенилпропан, 2-нитро-1,1-бис-(*n*-изопропилфенил)-пропан, 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-*n*-толилпропан, 2-нитро-1-*n*-изопропилфенил-1-ксилилпропан. Полученные в-ва представляют собой вязкие масла и в неочищ. состоянии в виде эмульсий в углеводородах или дустов на силикатной основе с конц-ей 0,005—5% могут применяться для борьбы против насекомых. М. Б

76075 П. Дифениламин (Diphenylamine) [American Cyanamid Co.] Австрал. пат. 200820, 8.03.56

Непрерывный парофазный способ произ-ва дифениламина заключается в пропускании неразб. паров $C_6H_5NH_2$ под повышенным давлением в реактор, нагретый до 400—550°, содержащий катализатор дезаминирования, конденсации выходящих паров и отделении дифениламина от непрореагировавшего $C_6H_5NH_2$ и NH_3. В. К.

76076 П. Получение фенилтрихлорсилана. Бревер (Préparation du phenyltrichlorosilane. Brewer Stuart D.) [Cie Francaise Thomson-Houston]. Франц. пат. 1055352, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5899]

Фенилтрихлорсилан получают из смеси тетрахлорсилана и дихлорсилана с C_6H_6 нагреванием в присутствии BF_3 ~4 час. при 400° под давлением. В. К

76077 П. Способ получения α-аминоантрахинона (Procédé de préparation d'alphaaminoanthraquinone) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 301810, 1.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6852 (нем.)]

Na-соль антрахинон-1-сульфокислоты нагревают в автоклаве при 175—180° с К-солью нитробензолсульфокислоты и разб. водн. NH_3 в присутствии $B(OH)_3$. В. К.

76078 П. Способ получения диимида N,N-дифенилперилена и его хлорированных производных. Мейер, Шрейдер (Process for the preparation of N. N′-diphenyl perylene diimid and the chlorinated derivatives thereof. Meier Juerg A., Shrader Marvin O.) [General Aniline & Film Corp.] Пат. США 2715127, 09.08.55

Способ заключается в нагревании ангидрида перилентетракарбоновой к-ты с избытком (но не более 100% свыше теоретич.) $C_6H_5NH_2$ в высококипящем инертном органич. р-рителе в присутствии дегидратирующих галогенидов металлов. Г. Ш.

76079 П. Способ гидрирования тетрагидрофурфурилового спирта. Индест (Verfahren zur Hydrierung von Tetrahydrofurfurylalkohol. Indest Heinz) [Vereinigte Glanz-stoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 918325, 23.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3491 (нем.)]

Гидрирование проводят при повышенном давлении в 200—400° (лучше 250—300°). Применяют Cu-Al-катализатор, который содержит также до 20% Cr в виде порошка или кусочков. В частности, гидрирование проводят в присутствии 20—100% (напр., 50%) воды, получают тетрагидропиран, *н*-амиловый спирт и пентандиол-1,5. В. К.

76080 П. Способ получения тетрахлорфурана. Кшикалла, Линге (Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorfuran. Krzikalla Hans, Linge Hermann) [Badische-Anilin-& Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 932612, 05.09.55

Тетрахлорфуран (**I**) получают, обрабатывая гексахлордигидрофуран (**II**), возможно в среде р-рителя (эфир,

диоксан, этилацетат, углеводороды и др.) порошками или стружкой металлов, напр. Zn или Mg. К 500 *л* эфира, 10 *л* спирта, 650 *кг* Zn-пыли и 0,5 *кг* Hg при перемешивании постепенно прибавляют р-р 1440 *кг* **II** в 600 *л* эфира. Скорость р-ции регулируют наружным охлаждением, а также обратным холодильником. Затем прибавляют 400 *л* воды, образующиеся слои разделяют. Эфирн. слой сушат и перегоняют. Получают 887 *кг* **I**, т. кип. 61°/10 *мм*. К 40 *кг* Mg-стружки в 250 *л* этилацетата в течение 4—6 час. прибавляют при хорошем охлаждении и работающем обратном холодильнике 270 *кг* р-ра **II** в 50 *л* этилацетата. $MgCl_2$ отмывают 30 *л* разб. HCl, органич. слой отделяют. После сушки и перегонки р-ра получают 150 *кг* **I**. 40 *кг* **II**, в 10 *л* метилацетата (**III**) постепенно прибавляют (без перемешивания) к 10 *кг* Zn-стружки и 20 *л* **III**, после окончания р-ции, р-р промывают 4 раза по 30 *л* воды. Верхний водн. слой, содержащий $ZnCl_2$ и **III**, декантируют. Выход перегнанного **I** 74%. **I** пригоден как инсектицид и как полупродукт, в частности, для получения полимерных соединений. Б. Ф.

76081 П. Способ получения новых 2,3-дигидропиран-2,4-дионов (Verfahren zur Herstellung von neuen 2,3-Dihydropyran-2. 4-dionen) [F. Hoffmann-La Roche and Co. A.-G.]. Австр. пат. 174907, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7309—7310 (нем.)]

Патентуется способ получения новых 2,3-дигидропиран-2,4-дионов, соответствующих общей ф-ле (**I**), где R — алкильный остаток, который для случая X — H содержит более одного атома C. X — H, или группа COR′, где R′ — остаток иного состава, чем R. Для получения патентуемых в-в, исходят из соединений с общей ф-лой **I** (X = COR), которые нагревают примерно до 130° с 90%-ной H_2SO_4, и они переходят при этом в соединения **I** (X = H). Последние обрабатывают ангидридами к-т с общей ф-лой $(R''CO)_2O$, где R″ — алкильный остаток иного состава, чем R, в р-ре пиридина при 160—180°. 5 вес. ч. гомолога дегидрацетовой к-ты нагревают с 15 ч. 90%-ной H_2SO_4 в течение 8 мин. на масляной бане до 130°. Из реакционной смеси выделяют быстро кристаллизующееся на льду масло. Таким образом получают: а) из 3-пропионил-6-этил-2,3-дигидропиран-2,4-диона — 6-этил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 103,5°; б) из 3-бутирил-6-пропил-2,3-дигидропиран-2,4-диона — 6-пропил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 94—95°; в) из 3-*изо*-бутирил-6-изопропил-2,3-дигидропиран-2,4-диона — 6-изопропил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 86°; г) из 3-валероил-6-бутил-2,3-дигидропиран-2,4- диона — 6-бутил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 58,5°; д) из 3-изовалероил-6-β-метилпропил-2,3-дигидропиран-2,4-диона — 6-β-метилпропил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 106—107°; е) из капроил-6-пентил-2,3-дигидропиран-2,4-диона — 6-пентил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 47—48°; ж) из 3-гептоил-6-гексил-2,3-дигидропиран-2,4-диона — 6-гексил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 50—52°. Лактон триацетовой к-ты нагревают с ангидридом пропионовой к-ты в присутствии небольшого кол-ва высушенного пиридина в течение 2 час. в масляной бане при 163°. При этом образуется 3-пропионил-6-метил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 101—102°. Из ангидрида масляной к-ты аналогичным путем получают 3-бутирил-6-метил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. пл. 57—58°, а из ангидрида изомасляной к-ты соответствующее изобутирилсоединение с т. кип. 165—170°/12 *мм*. 3-валероилсоединение имеет т. пл. 73—74°. Из 6-этил-2,3-дигидропиран-2,4-диона и ангидрида изомасляной к-ты образуется 3-изобутирил-6-этил-2,3-дигидропиран-2,4-дион с т. кип. 164—170°/12 *мм*, а из 6-пропил-2,3-дигидропиран-2,4-диона и ангидрида уксусной к-ты — 3-ацетил-6-пропил-2,3-дигидропиран-2,4-дион, с т. кип. 160°/12 *мм*. Вновь синтезированные в-ва тормозят развитие микроорганизмов, препятствуют сбраживанию плодовых соков, консервов и пр. В. Г.

76082 П. Способ получения бромметилата диэтиламиноэтилового эфира 9-ксантенкарбоновой кислоты. Расмуссен (Förfarande för framställning av metyl-dietylaminoetyl-9-xantenkarboxyl-atbromid. Rasmussen H. B.) [AC Grindstedvaerket]. Швед. пат. 151941, 18.10.55

Вещество ф-лы (**I**) получают р-цией β-бромэтилового эфира 9-ксантенкарбоновой к-ты с метилдиэтиламином. Б. Ф.

76083 П. Выделение γ-пиколина. Вильямс, Хенсел (Separation of gamms picoline. Williams Gordon M., Hensel Jack) [Pittsburgh Coke & Chemical Co.]. Пат. США 2728771, 27.12.55

γ-Пиколин (**I**) выделяют из его смеси с другими в-вами основного характера, содержащей, кроме **I**, β-пиколин и (или) 2,6-лутидин, растворением в этой смеси щавелевой к-ты и последующим охлаждением р-ра, причем выпадает оксалат **I**. В. К.

76084 П. Способ получения дилактама. Опферман (Verfahren zur Herstellung eines Dilactams. Opfermann Adolf Christian Josef). Пат. ФРГ 937955, 19.01.56

Дибутолактам (**I**) ф-лы $HNCH_2CH_2CH_2C = {}$ $= CCH_2CH_2NHCO$ получают, обрабатывая дибутолактон ф-лы $OCH_2CH_2CH_2C = CCH_2CH_2OC = O$ аммиаком или обрабатывая α-пирролидон алкоголятами щел. металлов. 12 *г* дибутолактона (т. пл. 86°), полученного из бутиролактона р-цией с CH_3ONa, расплавляют в автоклаве и пропусканием NH_3-газа поддерживают 3 часа давл. 8 *ати*. После этого пропускание NH_3 прекращают и повышают т-ру до 240°, причем давление повышается. Через 2 часа р-ция заканчивается. Продукт очищают перегонкой в высоком вакууме **I** получают в виде желтых кристаллов с т. кип. 155°/4,5 *мм*. Выход 40%. В 400 *мл* абс. CH_3OH растворяют 23 *г* Na, к р-ру при слабом кипении с обратным холодильником прибавляют 85 *г* α-пирролидона. Смесь нагревают 3 часа, CH_3OH отгоняют. Желтый остаток доводят прибавлением 15%-ной HCl до pH 3. Кислый р-р экстрагируют эфиром, эфир отгоняют при возможно низкой т-ре. Остаток доводят прибавлением 3%-ного NaOH до pH 8—9. Щел. р-р повторно экстрагируют эфиром, эфир отгоняют в вакууме. Получают кристаллич. **I**, т. пл. 105°, выход 40%. В. К.

76085 П. Процесс получения 5-окситриптамина. Хамлин (Process for producing 5-hydroxytryptamine. Hamlin Kenneth E.) [Abbott Labs.]. Пат. США 2715129. 09.08.55

Метод заключается в смешении 5-бензилоксиндола с CH_2O и $(CH_3)_2NH$, нагревании получившегося 5-бензилоксиграмина с цианистой солью, восстановлении образовавшегося 5-бензилоксиндолацетамида-3 и гидрировании полученного при этом 5-бензилокситриптамина в 5-окситриптамин. Г. Ш.

76086 П. 1,4-аралкилпиперазины и способ их получения. Морран (1, 4-aralkylpiperazines and method of making same. Morren Henri) [Union Chimique Belge Soc. An.]. Пат. США 2709169, 24.05.55

Несимметричные 1,4-аралкилпиперазины получают действием на 1-аралкилпиперазин галоидных аралкилов, радикал которых отличается от заместителя, стоящего в положении 1. Одна из аралкильных групп представляет собой бензгидрильный, а другая — бензильный радикал, которые могут содержать в качестве заместителей один или несколько низших алкоксильных или алкильных ра-

дикалов или атомов Cl, Br. В частности, бензгидрильная группа может содержать хлор, а бензильная — низший алкил. Л. Б.

76087 П. Оксиизомеламин. Кайзер, Ромер (Hydroxy-iso-melamine. Kaiser Donald W., Roemer John J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510311, 22.02.55

Оксиизомеламин получают р-цией дициангуанидина с гидроксиламином в среде инертного р-рителя или р-цией практически эквимолярных кол-в Д-дициангуанидина и $HCl \cdot H_2NOH$ в среде моноэфира гликоля при т-ре, развивающейся за счет теплоты реакции. Б. Ф.

76088 П. Катализаторы гидрирования и способ их приготовления (Catalyseurs d'hydrogénation et leur procédé de préparation). [Soc. d'Electro-Chimie, D'Electro-Metallurgie et des Aciéries Electriques d'Unige]. Франц. пат. 1066582, 08.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3485 (нем.)]

Катализаторы (К) состоят из Ni или Co и 0,5—10% одного или нескольких металлов группы W (Mo, W, V). Смесь 3 *г* W-порошка и 97 *г* Ni—Al-сплава, содержащего 40% Ni, нагревают в токе H_2 до 1560°, охлаждают, измельчают и обрабатывают порошок как при получении скелетного Ni р-ром NaOH. К промывают водой и 1%-ной CH_3COOH и хранят его 45 час. под *изо*-C_3H_7OH. К применяют для получения метилизобутилкетона из окиси мезитила при низкой т-ре. В. К.

См. также: Общие вопросы 73972. Фосген, применение 74284. Алифатич. карбонов. к-ты, синтез 74843. Эфиры тиофосфорн. к-ты 75586. Гексахлорциклогексан, произ-во 75585. Ароматич. углеводороды, выделение 75939, 75940. Бензол, алкилирование 74877. Фенолы, ацилирование 74884.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

76089. Столетие синтетических красителей. Ланг (The centenary of synthetic dyes. Lang W. R.), Text. J. Australia, 1956, **30**, № 12, 1486—1487 (англ.)

Популярный обзор. В. У.

76090. Кубовые красители ряда бензантрона. XXIX. Хлорирование 16, 17-диоксивиолантрона при помощи пятихлористого фосфора. Маки, Маэдзава (Vat dyes of benzanthrone series. XXIX. Chlorination of 16, 17-dihydroxy-violanthrone with phosphorus pentachloride. Maki Toshio, Maezawa Mamoru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 1, 77—80 (англ.)

При действии PCl_5 на 16, 17-диоксивиолантрон (**I**) в *o*-$C_6H_4Cl_2$ при нагревании в атмосфере N_2, для предохранения OH-групп от окисления, наряду с заменой OH-групп на Cl проходит хлорирование ядра **I** и образуется смесь: 16, 17-эпокси-15-хлорвиолантрона (**II**), 16, 17-эпокси-15,18-дихлорвиолантрона (**III**), 17-хлор-16-оксивиолантрона (**IV**), 15,17-дихлор-16-оксивиолантрона (**V**), 16,17-дихлорвиолантрона (**VI**), 15,16,17-трихлорвиолантрона (**VII**). Эта смесь (**II—VII**) разделена благодаря различной растворимости компонентов в $C_6H_5NO_2$ и *o*-$C_6H_4Cl_2$. Наличие OH-групп в 16-, 17- или обоих положениях (**IV** и **V**) подтверждено изменением цвета хлопка при действии разб. минер. к-т или щелочи. Отсутствие свободных OH-групп у **II**, **III**, **VI** и **VII** подтверждено образованием исчезающего красного пятна при действия капли воды на хлопок, окрашенный **III** и **VII**, и устойчивостью окраски к разб. HCl и разб. NaOH. **II** и **III** — новый тип соединений в ряду виолантрона. Строение **II** и **III** подтверждается: 1) заметным гипсохромным сдвигом окраски хлопка (от желтовато-зеленого в случае **I** к сине-фиолетовому в случае использования **II** и **III**); 2) нерастворимостью в органич. р-рителях; 3) низким процентным содержанием Cl; 4) легкой растворимостью в щел. гидросульфите с образованием синего куба. Положение Cl-атомов принято с учетом орто-ориентирующей способности OH-групп в **I**, на основании прежних работ (Ber., 1937, **70**, 1867). При хлорировании виолантрона свободным Cl_2 или SO_2Cl_2 в органич. р-рителях ($C_6H_5NO_2$, *o*-$C_6H_4Cl_2$ или CH_3COOH) образуется 15,18-дихлорбензантрон. Из 3 *г* **I**, 24 *г* 25%-ного NaOH, 5 *г* гидросульфита и 600 *мл* воды (55°, 20 мин.) получают куб, фильтруют, окисляют воздухом, осадок тщательно промывают водой и затем на фильтре 3 раза CH_3OH (20 *мл*, 10 *мл*, 10 *мл*). Пасту размешивают со 150 *г* *o*-$C_6H_4Cl_2$ и CH_3OH с 1/3 объема *o*-$C_6H_4Cl_2$ отгоняют в атмосфере N_2; к полученной суспензии **I** прибавляют 6,4 *г* PCl_5 и размешивают в атмосфере N_2: 1 час при 20°, 4 часа при 100° и 1 час при т-ре кипения *o*-$C_6H_4Cl_2$, нейтрализуют безводн. Na_2CO_3, отгоняют р-ритель с паром, осадок (сухой порошок) нагревают 1 час при 80° с 20 ч. конц. H_2SO_4 и затем выливают в воду. Получают 3,17 *г* смеси в-в; последнюю кипятят с 317 *г* $C_6H_5NO_2$ 1 час; нерастворимый осадок (1,11 *г*) кипятят вновь с 111 *г* $C_6H_5NO_2$, получают смесь нерастворимых в $C_6H_5NO_2$ **II**, выход 23,9% и **III**, выход 8,2%. Из $C_6H_5NO_2$ (маточные р-ры) при стоянии в течение ночи выпадает 0,81 *г* осадка, который кипятят 1 час с 81 *г* *o*-$C_6H_4Cl_2$ и затем снова кипятят с 50 *г* *o*-$C_6H_4Cl_2$, получают смесь нерастворимых в *o*-$C_6H_4Cl_2$ **IV**, выход 8,4% и **V**, выход 4,7%; кубовые красители, красят хлопок в зеленовато-серо-синий цвет, изменяющийся от к-ты в темно-синий, а от щелочи в серо-зеленый цвета. Фильтрат после отщепления **IV** и **V** охлаждают в течение ночи выпавший осадок (0,27 *г*) растворяют в 54 *г* кипящего *o*-$C_6H_4Cl_2$, хроматографируют на Al_2O_3, проявляют 32,4 *г* кипящего $C_6H_5NO_2$, промывают 10 *мл* спирта и темно-синий верхний слой вымывают 5×50 *г* кипящего *o*-$C_6H_4Cl_2$, отгоняют с паром р-ритель, получают **VI**, выход 3,7%, красит хлопок в фиолетово-синий цвет. От нитробензольных фильтратов после отделения **II—VI** отгоняют 5/6 р-рителя, фильтруют, отгоняют с паром, получают **VII**; кубовый краситель красит хлопок в серовато-синий цвет, дополнительное небольшое кол-во **VII** получают упариванием дихлорбензольных фильтратов; общий выход **VII** 27,6% теоретич. Сообщение XXVIII см. J. Chem. Soc. Industr. Japan, 1947, **50**, 142. Е. К.

76091. Красители, содержащие пирролидиновые циклы. Юрьев Ю. К., Арбатский А. В., Вестн. Моск. ун-та, 1954, № 12, 63—70

Взаимодействием N-фенилпирролидина (**I**) с солями диазония RN_2X(R — C_6H_5, $C_6H_4SO_3Na$- *n*, C_6H_4COONa-*o*, или $C_6H_4OCH_3$-*n*), с бензальдегидом (**II**) или кетоном Михлера (**III**), и с *N*-(*n*-аминофенил)-пирролидином (**IV**) получены азокрасители (**V**) общей ф-лы RNH_2 (диазотированный) → **I**, красители трифенилметанового ряда и N,N′-бис-тетраметилендиамин (**VI**), окрашивающие ткани в те же цвета, что и аналогичные красители из $C_6H_5N(CH_3)_2$ вместо **I**. Спектры поглощения пирролидинового оранжевого **V** (R — $C_6H_4SO_3Na$-*n*) и **VI** сдвинуты, по сравнению с аналогами, метилоранжем (**VII**) и зеленым Биндшедлера, в длинноволновую область (приведены кривые их спектров поглощения в УФ- и видимой области). Как индикатор **V** (R-$C_6H_4SO_3Na$-*n*) имеет преимущества перед **VII**, так как дает при титровании меньшую относительную ошибку. К р-ру 1,87 *г* $NaNO_2$ и 1,01 *г* NaOH в 13,7 *мл* воды прибавляют при размешивании при 10° смесь 4 *г* **I**, 2,53 *г* $C_6H_6NH_2$ и 5,9 *мл* HCl, уд. в. 1,17. После перемешивания в течение 1 часа при 10° отфильтровывают **V** (R-C_6H_5); выход 27%, красно-коричневые листочки, т. пл. 157° (из сп.) К охлажденному до 0°—3° р-ру 7,3 *г* **I** в 8 *мл* HCl, уд. в. 1,19 и 50 *мл* воды прибавляют при хорошем перемешивании р-р *n*-диазобензолсульфокислоты (из 12,1 *г* сульфаниловой к-ты), нейтрализуют через 1,5 часа р-ром NaOH и выделившийся в виде Na-соли **V** (R-$C_6H_4SO_3Na$-*n*) через сутки отделяют и перекристаллизовывают из воды, оранжевые кри-

сталлы, выход 89% свободную к-ту **V** (R-$C_6H_4SO_3H$-*n*) получают, растворяя при нагревании 3,5 *г* ее Na-соли в 75 *мл* воды и упаривая полученный р-р с 2 *мл* HCl при 100° до 30 *мл*, выход 93,5%, фиолетовые кристаллы т. пл. 211°. Диазораствор из 8 *г* антраниловой к-ты смешивают с охлажд. р-ром 6,5 *г* **I** в 50 *мл* 4%-ной HCl, размешивают 1 час и затем через 2 часа нейтрализуют 40 *мл* 8%-ного NaOH; **V** (R-C_6H_4COONa-*o*) высаливают NaCl, промывают водой и сушат при 40° в вакууме, выход 28,5%. Аналогично получают **V** (R-$C_6H_4OCH_3$-*n*) сочетанием *n*-диазоанизола (из 4,9 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4NH_2$) с 5,9 *г* **I** в 20 *мл* 4%-ной HCl; выход 55%, т. пл. 182—184° (из сп. или C_5H_5N). Нагревают на водяной бане при частом встряхивании 4 часа смесь 8,8 *г* **I**, 2,1 *г* **II** и 2 *г* безводн. $ZnCl_2$, отгоняют непрореагировавшие **I** и **II** с водяным паром, промывают вязкий продукт р-ции холодной водой, растворяют в 20 *мл* горячего спирта, горячий р-р фильтруют и через несколько суток из р-ра выделяется лейкооснование красителя — фенил-ди-(*n*-тетраметиленаминофенил)-метан (выход 81%), который растворяют в 40 *мл* 8%-ной HCl, разбавляют 300 *мл* воды, прибавляют 5 *г* лед. CH_3COOH, а затем при размешивании (т-ра 3°) окисляют 3,9 *г* свежей PbO_2, обрабатывают через 20 мин. р-ром 4,9 *г* $NaSO_4 \cdot 10H_2O$ в 25 *мл* воды, отфильтровывают $PbSO_4$ и приливанием к фильтрату р-ра 2,5 *г* $ZnCl_2$ в 5 *мл* воды и высаливанием выделяют хлорцинковую соль (**VIII**) красителя; сине-зеленое кристаллич. в-во. Карбинольное основание красителя получают разложением р-ра 1,14 *г* **VIII** в 30 *мл* воды 2,4 *мл* 10%-ного NaOH, выход 91,5%, т. пл. 216—217° (из лигроина). Растворяют при нагревании 5,4 *г* **III** в 14,7 *г* **I**, добавляют постепенно 5,5 *г* $POCl_3$, нагревают 3 часа на водяной бане, прибавляют 50 *мл* воды, подщелачивают 10%-ным NaOH, отгоняют избыток **I** с водяным паром, отфильтровывают по охлаждении основание красителя (*n,n'*-тетраметилдиамино-*n''*-тетраметиленамино - трифенилкарбинола) (**IX**), промывают водой, кипятят 1 час с 125 *мл* воды + 1 *мл* конц. H_2SO_4, отфильтровывают нерастворившуюся часть **IX** и повторяют обработку до почти полного его растворения; из соединенных фильтратов высаливают (NaCl) соль **IX**; темно-фиолетовые кристаллы (из H_2O) выход 70%. Карбинольное основание **IX** получают разложением 0,45 *г* хлоргидрата **IX** в 25 *мл* воды 1,2 *мл* 10%-ного NaOH и кристаллизацией из C_6H_6; выход 70%. Растворяют 2,9 *г* **I** и 3,2 *г* **IV** в 15 *мл* HCl, уд. в 1,19, и 15 *мл* воды, приливают при 0° р-р 4 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 8 *мл* воды, размешивают 2 часа, прибавляют 2,7 *г* $ZnCl_2$ в 8 *мл* воды, отфильтровывают через 5 дней соль **VI**, $C_{20}H_{24}N_3Cl_4KZn$, зеленые кристаллы, выход 43%. О. Ч.

76092. Фототропные красители.— (Phototropic dyes.), Fibres, 1954, **15**, № 8, 258—260 (англ.)

Изучены спектры поглощения (СП) фототропных тиоиндигоидных и азокрасителей в бензольном или $CHCl_3$ р-ре. СП тиоиндигоидных красителей зависят от облучения, которому подвергался р-р перед измерением. Облучение светом, соответствующим по длине волны первой полосе поглощения (с наибольшей длиной волны), приводит к уменьшению интенсивности этой полосы и к появлению новой полосы в области более коротких волн ~ на 50 *мμ*. Первоначальный СП легко восстанавливается путем облучения светом длиной волны, соответствующей новой полосе поглощения. В отдельных случаях (6, 6'-диэтокситиоиндиго) эти изменения можно наблюдать визуально. Установлено, что такие фототропные изменения в р-рах тиоиндигоидных красителей связаны со сдвигом равновесия: *цис*-форма ⇄ *транс*-форма. *Цис*- и *транс*-изомеры были разделены хроматографич. адсорбцией в отсутствие света и определены их СП. Изучены СП производных 4-аминоазобензола в бензольном р-ре. Основное отличие их от тиоиндигоидных красителей — быстрое восстановление первоначального СП после прекращения облучения, особенно в отсутствие света; в этом случае *цис*-изомер значительно менее устойчив. Приведены СП тиоиндиго и 4-диметиламиноазобензола в бензольном р-ре, в различных условиях облучения. Предположено, что красители, содержащие оксигруппу или другую группу, способную к образованию водородной связи, и тем самым имеющие более стойкую хим. структуру, обладают повышенной прочностью к свету. Н. В.

76093 П. Моноазокрасители (Monoazo-dyestuffs) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 200908, 15.03.56

Патентуются моноазокрасители общей ф-лы RN=NR'X (R — остаток нафтиламинсульфокислоты, связанный с азогруппой в соседнем положении к аминогруппе; R' — остаток диазосоставляющей бензольного ряда; X — гетероциклич. остаток, не обладающий характером красителя, связанный через N с R' и содержащий реакционный атом галоида и простое гетероциклич. кольцо). Описан способ получения красителей и их применения. В. У.

76094 П. Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Функе, Раб (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Funke Albert, Raab Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 925122, 14.03.55

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают сочетанием диазотированного 2,4-динитроанилина (**I**) с *о*-алкоксиариламидами **II** (2,3-оксинафтойная к-та — **II**) непосредственно или на материале в качестве основы. 18,3 *г* **I** в течение 30 мин. вносят в смесь 198 *г* H_2SO_4 (66° Bé) и 17,3 *г* нитрозилсерной к-ты (= 6,9 *г* $NaNO_2$) при т-ре до 30° (при диазотировании осадок постепенно растворяется), выливают на 300 *г* льда и немного воды и очищают обработкой активированным углем. 32,3 *г* *о*-фенетидида **II** растворяют при 70° в 200 *мл* воды и 12,4 *мл* 44%-ного р-ра NaOH, прибавляют эмульгатор (напр., C_{15}-алкилсульфонат), охлаждают льдом до 2° и осаждают азосоставляющую подкислением 21 *мл* 50%-ной CH_3COOH. Затем быстро приливают диазораствор и длительно перемешивают (к концу при 40°) до окончания сочетания. Получают 48 *г* бордо-красного пигмента с выдающейся светопрочностью. Растертый с маслом пигмент дает прекрасную лазурь. Он может применяться для масляных покрытий, полиграфии и лаков на основе нитроцеллюлозы и алкидных смол. Аналогично получают пигментный краситель с более синим оттенком из **I** и *о*-анизидида **II**. Сочетание можно проводить в присутствии прокаленной TiO_2 или $BaSO_4$, а в качестве эмульгатора применять алкилполигликолевый эфир. В. У.

76095 П. Кислотные моноазокрасители. Фриш, Верли (Acid monoazo dyestuffs. Frisch Franz, Wehrli Walter) [Sandoz A.-G.]. Пат. США 2714590, 2.08.55

Патентуются кислотные моноазокрасители общей ф-лы (**I**) (R — алкил, хлоралкил, алкилоксиалкил, алкоксил, циклоалкоксил или одноядерный аралкил, арилоксиалкил, арил, арилоксил и аралноксил, причем в арилпроизводных алкил есть низший алкил; R' — алкил с прямой или разветвленной цепью, содержащий 4 или 5 атомов C; один R'' — сульфогруппа, другой — R''—H). В. У.

76096 П. Усовершенствование способов получения окрасок азокрасителями. Арменто (Perfectionnements aux procédés de de production de teintures azoiques. Armento William H.) [General Aniline & Folm Corp.]. Франц. пат. 1093433, 04.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1007 (франц.)]

При получении нерастворимых азокрасителей непосредственно или на волокне во всех случаях, когда сочетание проводят в щел. среде в присутствии пиридина,

применяемого в качестве вспомогательного в-ва для сочетания, предпочтительно применять формамид в кол-ве 1—10% по отношению к объему сочетаемого р-ра. Способы получения состоят, напр., в проведении следующих операций: а) сочетание диазотированного ароматич. амина с 2-этокси-1-нафтиламин-6-сульфокислотой или другим аминонафтиловым эфиром. Диазотирование полученного аминоазосоединения, а затем сочетание в щел. среде в присутствии формамида с нафтолсульфокислотой (напр., *п*-аминобензол-U-кислотой или 1,8-диоксинафтали-4-сульфокислотой) или пиразолоном или его производными. Возможно дальнейшее диазотирование полученного дисазосоединения и сочетание с фенилметилпиразолоном; б) сочетание бисдиазопроизводного ароматич. полиамида (напр., 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновой к-ты или 5,5′-уреилен-бис-антраниловой к-ты) в щел. среде в присутствии формамида с нафтолсульфокислотой и (или) пиразолоном [напр. смесью ацетоацетанилида и *м*-(3-метил-5-оксо-2-пиразолинил-1)-бензолсульфокислотой]. О. С.

76097 П. Азокрасители. Андерау (Azo dyestuffs. Anderau Walter) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 512895, 17.05.55

Патентуются азокрасители общей ф-лы

$$R^1-N=N-R^2-NH-X-NH-R^4-N=N-R^3$$

(R^1 — арил; R^2 и R^4 — бензольные остатки, содержащие NH-группу в пара-положении к азогруппе; R^3 — остаток пирена, содержащий $\geqslant 1$ сульфогруппы и связанный с азогруппой в положении 3; X — CO-группа, остаток 1,3,5-

HO_3S … SO_3H … $-N=N-$ … R^5 … $-NH-X-NH-$ … R^5 … $-N=N-R^1$ … H_3C … CH_3 I

триазина или хиназолиновый остаток, связанный с NH-группами в положениях 2 и 4). В частности, приведены следующие красители общей ф-лы (I): а) R^5 — метоксил; X — CO; R^1 — остаток пирена, содержащий 2 сульфогруппы (в том числе одну из них у $C_{(1)}$) и связанный через азогруппу у $C_{(3)}$; б) R^5 — метил; X и R^1 как у Iа; в) R^5 — метоксил; X — остаток 2-амино-1,3,5-триазина, связанный с NH-группами в положениях 4 и 6; R^1 — 1-окси-3,6-дисульфокислота-нафтил-8. В. У.

76098 П. Способ получения дисазокрасителей. Зенн (Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen. Senn Otto) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 909242, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5661 (нем.)]

Дисазокрасители получают превращением 2 молей аминомоноазокрасителя общей ф-лы (I) (Z—H, алкил или алкоксил; Y — алкил, алкоксил или ациламиногруппа) при обработке фосгеном в соответствующие производные мочевины. Аминоазокраситель из 4-аминофенол-2-сульфо-6-карбоновой к-ты и *м*-толуидина обрабатывают фосгеном в нейтр., слабо-щел. или уксуснокислой среде до окончания выделения производного мочевины из р-ра. Получают дисазокраситель, окрашивающий волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в зеленовато-желтый цвет. В. У.

HOOC, HO, HO_3S … $-N=N-$ … Z, Y … $-NH_2$

76099 П. Полупродукты для металлсодержащих азокрасителей, их получение и применение (Nouveaux produits rèactionnels de colorants azoïques metallifères, leur preparation et leur emploi) [Ciba Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1098830, 22.08.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 149 (франц.)]

Металлсодержащие азокрасители получают р-цией следующих соединений: А — азотсодержащих оснований, не являющихся красителями, которые могут быть первичными, вторичными или третичными органич. аминами и преимущественно алифатич. или ароматич. аминами с низким мол. весом, содержащими 3—7 атомов С, напр. метиламином, этиламином, изопропиламином, *н*-бутиламином, *втор*-бутиламином, *трет*-бутиламином, октиламином, дециламином, додециламином, циклогексиламином, анилином, *п*-толуидином, диметиламином, диэтиламином, N-метиланилином, N-этиланилином, триметиламином, триэтиламином, N-диметиланилином, бензиламином, этаноламинами, пиридином, хинолином, пирролидином, фурфуриламином и аминами, получаемыми из пальмового масла; эти амины могут быть использованы как таковые или в виде солей с минер. к-тами; Б-азокрасителей, содержащих связанный комплексной связью металл и не содержащих карбоксильных и сульфогрупп в орто-положении к азогруппе. Эти красители могут быть Cr-или Co-содержащими комплексами — *о*-окси-*о*′-амино- или *о*′-диоксимоноазокрасителей, в которых на 1 моль моноазокрасителя приходится менее 1 атома металла, и присутствует, предпочтительно, сульфамидная или алкилсульфонильная группа. Получаемые красители красят и окрашивают в массе пластмассы, синтетич. волокна, ацетатный шелк, органич. р-рители и нитроцеллюлозные лаки в желтый, оранжевый, красный, фиолетовый, синий, хаки, черный и коричневый цвета. О. С.

76100 П. Способ получения хромсодержащих моноазокрасителей. Кустер, Шетти (Verfahren zur Herstellung von chromhaltigen Monoazofarbstoffen. Kuster Werner, Schetty Guido), [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 921224, 13.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 30, 7090 (нем.)]

Cr-содержащие красители получают обработкой моноазокрасителей, не содержащих сульфогрупп, общей ф-лы (I) (R — галоид или метил) Cr-отдающими средствами таким образом, чтобы в получаемом Cr-комплексе содержалось $\geqslant 1$ атом Cr на 2 моля I. Азокрасители строения 5-нитро-2-амино-4-хлор (или 4-метил)-фенол → 1-нафтол-3,6-дисульфометиламид хромируют NH_4-дисалицилатохромиатом в присутствии NH_3, получают комплексы, окрашивающие шерстяные волокна из нейтр. или слабокислой ванны в зеленовато-синий цвет. В. У.

OH, HO … O_2N … $-N=N-$ … $-SO_2-NH-CH_3$ … R … CH_3NHO_2S I

76101 П. Ледяные красители акридонового ряда. Броди (Ice colors of the acridone series. Brody Frederick) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2725375, 29.11.55

Патентуются азокрасители общей ф-лы (I): (R — низший алкил; R′ — остаток азосоставляющей нафталинового ряда, применяемой для ледяного крашения). В. У.

CO … OR … $-N=NR'$ … NH … OR I

76102 П. Антрахиноновые красители. Рандалл, Ренфру (Anthraquinone dyestuffs. Randall David I., Renfrew Edgar E.), [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2727903, 20.12.55

Патентуются красители общей ф-лы (I) (X—H, OH, низший алкил или ацилоксигруппа; R и R′ — H, низший алкил или оксиалкил). В. У.

O … $NHCH_2CH_2COCH_2X$ … O … $NH-C_6H_4-SO_2NRR'$

76103 П. Кубовые красители (Colorants de cuve nouveaux) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1094507, 20.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1003 (франц.)]

Патентуются кубовые красители общей ф-лы (I) [R — остаток COR′, SO_2R', CF_3, CN или CON(R′)$_2$; R′ — алкил или арил; R″ — арилен; R‴ — остаток общей ф-лы (II или III)]. I окрашивают волокна целлю-

лозы или регенерированной целлюлозы в зеленые цвета, более яркие чем у аналогичных красителей, не содержащих заместителей в кольце А. О. С.

76104 П. Сернокислые эфиры лейкосоединений серых кубовых красителей. Х а р д и (Leuco-sulfuric ester of gray vat dye. H a r d y W i l l i a m B.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 516240, 6.09.55

Кислые сернокислые эфиры лейкосоединений кубовых красителей получают хлорированием бензантрона в 85—100%-ной H_2SO_4 при 10—50° до тех пор, пока осадок, полученный разбавлением пробы реакционной массы водой, не покажет содержания Cl 11,5—13,5%. После этого хлорирование прекращают и смесь хлорированных бензантронов с содержанием 11,5—13,5% Cl выделяют и конденсируют с $\sim$1 *моль-экв.* α-аминоантрахинона в нитробензоле в присутствии связывающих к-ту средств и Cu-содержащего катализатора. После этого выделяют полученную смесь вторичных аминов и подвергают сплавлению со спирт. едкой щелочью. Приведены спектры поглощения в области 400—700 *мμ* выкрасок на хлопке кубового красителя и сернокислого эфира его лейкосоединения. В. У.

76105 П. Пигментные красители изотиазолантронового ряда (Pigment dyestuffs of the isothiazolanthrone series) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 733460, 13.07.55

Пигментные красители получают нагреванием 5-амино-1,9-изотиазолантрона с галоидбензантроном или галоидантрахиноном и измельчением или переосаждением из H_2SO_4 продукта р-ции. Нагревание может быть проведено в органич. среде, в присутствии связывающих к-ту средств, в токе инертного газа и в присутствии Cu-катализатора. Измельчение может быть выполнено в присутствии способствующих добавок и диспергаторов. Описана конденсация 5-амино-1,9-изотиазолантрона с Bz1-бромбензантроном, 1-хлорантрахиноном, 1,5-дихлорантрахиноном или 2-хлорантрахиноном; во всех случаях продукт подвергался переосаждению из H_2SO_4 и перерабатывался в пасту с добавкой динафтилметандисульфокислоты. Полученные пигменты окрашены в красный цвет; приведены примеры их применения для окраски бумаги, крашения вискозы в прядильной массе и в текстильной печати. Указано также применение других галоидбензантронов и галоидантрахинонов, а именно: Bzl-хлорбензантрона, 6Bzl-дибромбензантрона, 1-бромантрахинона, 1,8-дихлорантрахинона, 1-окси-4-бромантрахинона, 1-амино-2-метил-4-бромантрахинона, 1-бензоиламино-2-метил-4-бромантрахинона и 1-амино-2,4-диброматрахинона. В. У.

76106 П. Способ получения красителей фталоцианинового ряда. Т а р т е р (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Phthalocyaninreihe. T a r t t e r A r n o l d) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik, A.-G.]. Пат. ФРГ 918104, 20.09.54 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 15, 3496 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 289073 (см. РЖХим, 1955, 8362). Различные содержащие или несодержащие металла фталоцианины обрабатывают лактонами (кроме γ-бутиролактона), напр. γ- или δ-валеролактонами, или их высшими гомологами в присутствии конденсирующих средств типа катализаторов Фриделя — Крафтса, напр. галогенидов Al, Zn или Fe, BF_3 или их продуктов присоединения к лактонам (напр., бутиролактон-BF_3). Полученные производные фталоцианинов пригодны частично в качестве кубовых, частично в качестве прямых красителей. В. У.

76107 П. Способ получения щелочных соединений фталоцианинов. В е т ш т е й н (Verfahren zur Herstellung von Alkaliphthalocyaninen. W e t t s t e i n W a l t e r) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 933047, 15.09.55

Щелочные соединения (**I**) (фталоцианин — **I**) получают р-цией спиртового р-ра фталонитрила (**II**) или спиртового р-ра **II**, к которому добавлен органич. инертный разбавитель с суспензией гидрида щел. металла (напр. NaH в инертном разбавителе). В качестве спирта применяют алифатич. или аралифатич. спирты, преимущественно с т. кип. выше 130°, а в качестве инертного органич. разбавителя — алифатич. ароматич. или гидроароматич. углеводороды, преимущественно с т. кип. выше 140°. На 1 моль **II** берут 1 (лучше 1,5) моль спирта, кол-во инертного разбавителя составляет $\sim$1—5 ч. на 1 ч. спирта. К смеси 75 ч. амилового или бутилового спирта, 75 ч. ксилола и 32 ч. **II** при 90° при размешивании постепенно небольшими порциями прибавляют суспензию 3,1 ч. NaH в 15 ч. ксилола, после чего реакционную смесь кипятят 3 часа, фильтруют, осадок промывают C_2H_5OH или пропиловым спиртом и сушат при 100°, получают 23,5 ч. Na-соединения **I** (**III**). К смеси 200 ч. декалина (**IV**), 50 ч. бензилового, гексадецилового или октадецилового спирта и 41 ч. **II** при 100° и хорошем перемешивании прибавляют 4,2 ч. NaH в **IV**, нагревают 30 мин. при 160°, фильтруют, промывают C_2H_5OH и сушат. Получают 36 ч. **III**. К смеси 125 ч. **IV**, 125 ч. бензилового спирта и 41 ч. **II** при 175° постепенно прибавляют 1,4 ч. LiH в $\sim$50 ч. **IV**, нагревают еще 40 мин. при 180°, фильтруют, промывают C_6H_6 и сушат; получают 34 ч. Li-соединения **I**. Описано также превращение **III** (а также без его промежуточного выделения) в несодержащий металла **I**, являющийся ценным пигментом. В. У.

76108 П. Способ получения кубовых красителей. Ц е р в е к, Х о н о л ь д, Ш у б е р т (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Z e r w e c k W e r n e r, H o n o l d E r n s t, S c h u b e r t M a x) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 936943, 22.12.55

Синие кубовые красители, обладающие выдающейся прочностью к свету и погоде, и некорродирующие волокна получают конденсацией бензтиазолкарбоновых к-т с 3,4-фталил-2-аминоакридоном (**I**). К суспензии 34 *кг* **I** в 300 *кг* дихлорбензола при 130—150° при размешивании приливают р-р 30 *кг* хлорангидрида 2-фенилбензтиазол-6-карбоновой к-ты, нагревают до 200° и кипятят $\sim$6 час., по охлаждении выделяют кубовый краситель, окрашивающий хлопок из горячего куба по способу, применяемому для индантренового красителя IN. Аналогично получают краситель, окрашивающий хлопок по способу, употребляемому для индантрена IW, из 34 *кг* **I** и хлорангидрида, полученного обработкой $SOCl_2$ 22 *кг* бензтиазол-6-карбоновой к-ты. Указано также получение аналогичных красителей конденсацией **I** с хлорангидридами 2-метил-, 2-дифенил- или 2-фурилбензтиазол-6-карбоновой к-ты. В. У.

См. также: Связь между строением и окраской 74809

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

76109. Распознавание пороков в текстильных изделиях. Б и г л е р (Schadenerkennung in Textilien. B i g l e r N.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 11, 574—621 (нем.)

Обзор основных пороков текстильных волокон (хлопка, искусств. шелка, штапельных и синтетич. волокон и шерсти), микроскопич. и хим. методов их обнаружения. Л. Б.

76110. Исследования текстильных материалов в ультрафиолетовом свете. К ю н (Untersuchungen von

Textilien im ultravioletten Licht. Kuhn N.), Z. ges. Textilind., 1955, 57, № 19, 1234—1236 (нем.)

Наблюдения различных текстильных материалов при освещении УФ-излучением (лампа с алюминиевым рефлектором, фильтр Вуда) показали возможность контроля степени зрелости хлопка, наличия повреждений, примесей и т. д. Л. Б.

76111. Изучение свойств цианэтилированного хлопка.— (An investigation of the properties of cyanoethylated cotton.—), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 24, 774—779 (англ.)

При изучении волокна Т-7, получаемого действием акрилонитрила на целлюлозу хлопка, установлено, что волокно хорошо поддается отбеливанию и обладает повышенным сродством к некоторым красителям для хлопка (особенно к прямым). Максим. сродством обладает волокно, содержащее 1,5—2% азота; при дальнейшем увеличении содержания азота сродство волокна к красителям быстро падает. Сродство волокна Т-7 к дисперсным, основным и кислотным красителям допускает возможность использования его в смесках с другими видами волокон. Волокно обладает хорошим сопротивлением действию микроорганизмов, которое возрастает с увеличением содержания в волокне азота. К недостаткам цианэтилированного волокна относятся сравнительно высокая стоимость процесса, тенденция к снижению светопрочности окрасок, слабая устойчивость к мокрым обработкам окрасок дисперсными, основными и кислотными красителями, а также гидролизуемость CN-групп. В. З.

76112. Улучшение блеска хлопкового волокна. Часть V. Влияние формы волокна на его блеск. Часть VI. Влияние структуры пряжи на ее блеск. Часть VII. Влияние на блеск свойств и видов волокна. Форт, Хауорт, Ратерфорд, Стрейкер (Improvement of luster of cotton. Part V. Fiber shape in relation to luster. Part VI. Yarn structure in relation to luster. Part VII. Fiber properties and variety characteristics in relation to luster. Fourt Lyman, Howorth Ruth M., Rutherford Marjorie B., Streicher Pauline), Text. Res. J., 1954, **24**, № 2, 156—163, 163—172; № 3, 279—291 (англ.)

Часть V. Для оценки блеска природного хлопкового волокна было выбрано контрастное отношение, т. е. отношение величины отражения при угле освещения 45° и угле наблюдения 45° к величине отражения при угле освещения 0° и угле наблюдения 45°. Показано, что в крученых пряжах величина отражения почти не изменяется с изменением угла, под которым волокна расположены в пряже. Мерсеризация ведет к уменьшению рассеивания света под другими углами. Искусств. филаментарная пряжа имеет более высокий и более острый максимум отражения по сравнению со штапельной пряжей. Уменьшение максимума отражения при переходе от более тонких тканей к более грубым объясняется увеличением рассеивания за счет многократного отражения света в более глубоких слоях. В пряжах, окрашенных в темные тона, величина отражения уменьшается за счет поглощения света.

Часть VI. Изучалось влияние на блеск хлопчатобумажной пряжи тонины волокна, длины волокна, кардочесания и гребнечесания, опаливания, крутки, мерсеризации, номера пряжи, числа сложений и др.

Часть VII. Показано, что блеск волокна является видовой характеристикой, которая изменяется вместе с другими свойствами волокна, хотя на него влияют также условия роста. Наиболее отчетливо видна зависимость блеска от увеличения длины, крепости и круглости волокна, причем увеличение блеска и длины идут параллельно. Эти тенденции, выявленные для сырого природного хлопка, сохраняются и для хлопка мерсеризованного. Установлена четкая взаимосвязь между прочностью волокна и углом отражения рентгеновских лучей. Часть IV см. РЖХим, 1956, 72906. В. З.

76113. Микроопределение хлорида диффузионным методом и содержание хлорида в сыром хлопке. Нейлор (The micro-determination of chloride by the diffusion technique, and the chloride content of raw catton. Naylor H.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 9, 576—583 **(англ.)**

Главной частью прибора является пирексовый бюкс с двумя концентрич. стенками. В наружное отделение бюкса помещают испытуемый р-р, слабо подкисляют его уксусной к-той и упаривают досуха. Во внутреннее отделение наливают титрованный р-р арсенита натрия (**I**). После этого бюкс герметически закрывают колоколом, в который введена трубка для засасывания р-ра H_2SO_4 и конец бюретки для подачи р-ра $KMnO_4$. Этими р-рами обрабатывают сухой остаток во внешнем отделении бюкса, причем выделяющийся хлор в течение 18 час. диффундирует к р-ру **I** и поглощается им. После опыта обратным титрованием **I** определяют выделившийся хлор и пересчитывают на хлорид. Метод позволяет уловить $\sim$99% хлора. Содержание хлоридов в сыром хлопке, рассчитанное на NaCl, колеблется в пределах 0,05—0,15% и в среднем равно 0,08%. В. Ш.

76114. Исследование шерсти. Выделение пептидов из экстрактов, полученных при комнатной температуре. Цан, Мейенхофер (Studies on wool gelatin: isolation of acid peptides from room-temperature extracts. Zahn Helmut, Meienhofer Johannes), Text. Res. J., 1955, 25, № 8, 738—739 (англ.)

Предварительные исследования показали, что аминокислотный состав водн. экстракта, полученного из шерсти (Ш) при т-ре $\sim$20°, значительно отличается от состава самой Ш. При экстрагировании кипящей водой это различие сглаживается и тем значительнее, чем больше продолжительность обработки. При обработке Ш кипящей водой 25 час. аминокислотный состав экстракта точно совпадает с аминокислотным составом необработанной Ш, за исключением цистина. При диализе экстракта Ш, полученного при т-ре $\sim$20° в течение 70 час., наблюдается проникновение через пергаментную мембрану белковых в-в, хроматографич. анализ которых показал присутствие глутаминовой и аспарагиновой к-т и некоторых простейших пептидов. В-ва, не прошедшие через мембрану, при хроматографич. анализе показывают отрицательную р-цию с нингидрином и положительную р-цию с Cl_2/KJ-крахмалом, что указывает на присутствие более сложных пептидов, разделенных на три составные части. Аминокислотный состав этих трех пептидов при полном гидролизе оказался следующим: I — аспарагиновая и глутаминовая к-ты, серин, глицин, валин, лейцин, аланин; II — аспарагиновая и глутаминовая к-ты, серин, глицин, лейцин, треонин, аланин; III — аспарагиновая и глутаминовая к-ты, глицин, треонин, аланин. Работа продолжается с экстрактами, полученными при 50 и 100°. Н. С.

76115. Колориметрический метод анализа тирозина. Фритце, Цан (Eine kolorimetrische Methode der Tyrosinanalyse. Fritze Ernst-Robert, Zahn Helmut), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 11, 1136—1139 (нем.)

Навеску тирозинсодержащего материала (10—45 *мг* тирозина) отвешивают в мерную колбу (100 *мл*), доливают точно 10 *мл* 30%-ного р-ра H_2SO_4 и доводят до метки дистилл. водой. 10 *мл* полученного р-ра переносят во вторую мерную колбу (100 *мл*), содержащую 10 *мл* 30%-ной H_2SO_4, вводят 10 *мл* р-ра $HgSO_4$ (150 *г* $HgSO_4$ х. ч. растворено в смеси 300 *мл* конц. H_2SO_4 и 1300 *мл* воды при нагревании). После 5-часового выдерживания приливают 8 *мл* 0,2%-ного р-ра (свежеприготовленного) $NaNO_2$, хорошо перемешивают 7 мин., дополняют водой до метки и колориметрируют (фотоколо-

риметр с зеленым светофильтром). Чувствительность метода ~ 20 γ тирозина в 100 *мл* р-ра. Л. Б.

76116. Применение сульфонола для мойки шерсти. Шеришев В. М., Рожкова В. В., Текстильная пром-сть, 1955, № 9, 7—9

Новый отечественный синтетич. препарат сульфонол при промывке грязной шерсти более эффективен, чем мыло, и позволяет снизить конц-ию соды в барках шерстомоечных машин, что повышает качество промытой шерсти. Для повышения активности р-ров в последние барки следует вводить NaCl в кол-ве 4 *г/л*. В. Ш.

76117. Гипохлоритно-перекисная отбелка швейных ниток. Суровая А. В., Текстильная пром-сть, 1955, № 11, 34—38

На основе лабор. исследований и частичной проверки в производственных условиях предложен следующий режим гипохлоритно-перекисного беления швейных ниток из белых и желтых сортов хлопка: связка мотков в цепь и укладка в тележку; пропитка на проходном аппарате р-ром гипохлорита натрия 1,5—2,0 *г/л* активного хлора, 0,7—1 *г/л* NaOH и 1 *г/л* ОП-10, при 20—25° с последующими прожимами; выдерживание в компенсаторе 1 час; замочка на пропиточной машине р-ром H_2O_2 и укладка в котел; варка с H_2O_2 5 час. (от начала нагрева) при 85—95° в котле из нержавеющей стали или с облицовкой керамикой; промывка в котле горячей и холодной водой; промывка или мыловка на проходном аппарате; отжим. Целесообразна подцветка пряжи в р-ре H_2O_2 прямым белым флюоресцирующим красителем (0,03 *г/л*). Достигнута белизна 78,5—80%, вязкость 0,5%-ных р-ров 78—105 *спуаз*, смачиваемость 208%. Л. Б.

76118. Беление джута. Каулгуд (Bleaching of Jute. Kaulgud M. R.), Bombay Technologist, 1954—1955 (1955), 5, March, 25—28 (англ.)

Разбираются особенности беления джута NaOCl, H_2O_2 и $NaClO_2$ (текстоном). Обработку NaOCl нужно вести в щел. среде с pH 9—10 в присутствии Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 при 40°. Беление джута в щел. среде H_2O_2 идет достаточно хорошо даже при удалении всего лишь 4—5% лигнина. Это объясняется возможностью существования лигнина в двух изомерных формах, одна из которых окрашена, а другая нет. Во время перекисного беления происходит переход окрашенной формы лигнина в неокрашенную или связывание окрашенной формы. При обработке джута щел. р-ром H_2O_2 при 80° удаляется 4% гемицеллюлоз независимо от конц-ии перекиси. Беление текстоном рекомендуется вести при pH 4—5,5 и 80° так, чтобы получить бледный кремовый оттенок в течение одного часа. П. М.

76119. Оптическое беление текстильных изделий. Берту (Das optische Aufhellen von Textilien. Berthoud R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 4, 188—195 (нем.)

Применение оптических белителей существенно улучшает белизну беленых тканей и тон ярких и слабых окрасок. Препараты фирмы Ciba носят общее название «увитекс». Для хлопка и вискозного волокна их можно применять в отдельной ванне после беления или вводить в технологич. р-ры. Рекомендуются марки RS и RT (с розоватым оттенком, причем RT более прочен, чем RS). Марки BS и BT дают голубоватый оттенок. RS вводят в хлоритные, гипохлоритные ванны и в некислые аппреты; RT — в промывные, перекисные, бисульфитные, гидросульфитные и красильные ванны, в аппреты на основе синтетич. смол и в вытравки для улучшения бели. Условия беления хлопка в отдельной ванне: 0,05—0,5% увитекса, 5 *г/л* Na_2SO_4, 20°, 20—30 мин. Для животных волокон можно применять марки RT, WS, WGS и NA. WS устойчив к к-там, но не допускает т-р выше 50°. Марки WGS и NA можно добавлять к промывным, перекисным, гидросульфитным и другим нейтр., слабокислым и слабощел. некипящим ваннам. При их применении в отдельной ванне в нее вводят, напр., 5% уксусной к-ты. Для ацетатного волокна применяют марки WGS, NA и U; для полиамидных волокон — увитекс NL. Для полиэфирных годен рецепт: 0,5—2% увитекса и 1—2 *мл* конц. р-ра аммиака, 0,5—1 *г/л* ультравон W (пасты). Начальная т-ра 60—70°, затем обработка ½—1 час при кипении. Для полиакрилнитриловых волокон применяют увитекс WGS (конц.) в нейтр. или слабокислой ванне в течение 30 мин. при кипении, а смешанные ткани обрабатывают спец. марками TW. В. Ш.

76120. Сорбция едкого натрия текстильными волокнами. Попович, Урлич (Absorpcija natrijumhidroksida u tekstilnim vlaknima. Popović Atanasije. Urlić Nada), Tehnika, 1955, **10**, № 7, 1065—1067 (серб.; рез. нем.)

Установлено, что сорбция NaOH текстильными волокнами с увеличением конц-ии возрастает. С повышением т-ры при постоянной конц-ии сорбция у некоторых образцов падает. Высказано предположение, что NaOH связывается волокнами не только механически, но и химически, особенно в целлюлозных волокнах, содержащих большое кол-во лигнина. С. Б.

76121. Пути технической реконструкции отделочного производства (по материалам Техсовета). Садов Ф. И., Текстильная пром-сть, 1955, № 10, 40—42

Необходимо повысить качество продукции, улучшить использование сырья, хим. материалов, а также уменьшить расход пара и энергии. Основные положения, которые должны быть использованы при конструировании нового и модернизации имеющегося отделочного оборудования, следующие: создание более высокопроизводительных машин; их агрегирование с целью обеспечения законченных технологич. процессов; уменьшение размеров; автоматизация; регулирование скоростей отдельных машин и агрегатов; централизованное управление агрегатами; улучшение санитарно-гигиенич. условий труда; автоматич. питание машин р-рами. Указан ряд машин и агрегатов, рекомендуемых для проведения процессов беления, крашения и печатания. Н. С.

76122. Физико-химия крашения новых текстильных материалов. Корбьер (Physico-chimie de la teinture des nouveaux textiles. Corbiere M.), Teintex, 1955, **20**, № 10, 788, 791, 793—794 (франц.)

Обзор физ.-хим. основ крашения текстильных волокон, содержащих и несодержащих гидроксильные группы (образование водородных и ионных связей). Отмечена возможность повышения сродства новых синтетич. волокон к красителям подбором надлежащих условий крашения. Л. Б.

76123. Равновесная сорбция прямых красителей целлюлозой. Шенай (Equilibrium absorption of direct dyes by cellulose. Shenai V. A.), Bombay Technologist, (1954—1955), 1955, **5**, March, 54—58 (англ.)

Краткий обзор теории крашения. Библ. 8 назв. В. Ш.

76124. Применение природных красящих веществ в текстильной промышленности. Парси (Les emplois actuels des extraits tinctoriaux dans l'industrie textile. Parsy G.), Teintex, 1955, **20**, № 11, 859, 861—862, 865, 867—868, 871, 873—874, 877 (франц.)

Обзор методов приготовления красильных экстрактов (из кампешевого дерева и др.) и способов их применения для крашения растительных волокон, дерева, кожи, фетра, шерсти, шелка, найлона, ацетатного шелка и др., а также для печатания. Л. Б.

76125. О действии света на окраски. Гольдштейн (Actiunea luminii asupra vopsirilor. Goldstein P.), Ind. textilă, 1955, **6**, № 7, 231—236 (рум.)

Изложение современных представлений по вопросу о выцветании окрасок на текстильных материалах. Г. М.

76126. Новая силовая станция бредфордской ассоциации красильных фабрик.— (Bradford dyers' new power plant.—), Text. Recorder, 1955, **73,** № 873, 72—73 (англ.)

Описана новая паросиловая станция с производительностью в 68 000 *кг* пара в час. О. С.

76127. Крашение вискозного волокна. Верунг (Viskoserayon in der Färberei. Wehrung A.), Textil-Rundschau, 1955, **10,** № 7, 359—364 (нем.)

Обзор по теории прямого крашения целлюлозных волокон. Библ. 29 назв. В. Ш.

76128. Крашение металлсодержащими комплексными красителями, имеющими сродство к белковым и полиамидным волокнам. Вебер (Einige Beobachtungen beim Färben mit protein-bzw. polyamidaffinen 1 : 2-Komplexen. Weber Franz), Textil-Praxis, 1955, **10,** № 8, 825—828 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучено крашение шерсти металлсодержащими комплексными красителями (с отношением металла к органич. остаткам 1 : 2) в присутствии различных добавок (уксусная к-та, сульфат аммония) и без добавок. Показано, что некоторые красители этого ряда более чувствительны к добавке к-т, чем другие, а некоторые обладают в жесткой воде бóльшим сродством к волокну, чем в мягкой. В. Ш.

76129. Поведение лейкосоединений кубовых красителей при температурах выше 100°. Блэкберн, Фокс (The behaviour of leuco vat dyes above 100° C. Blackburn S., Fox M. R.), J. Soc. Dyers and Colourists 1955, **71,** № 2, 80—89 (англ.)

Исследованы выбираемость, устойчивость, миграция и прокрашивание хлопчатобумажной пряжи для шести кубовых красителей при обычных (20—60°) и повышенных (110—130°) т-рах. Опыты производились в фарфоровых стаканах, помещенных в автоклав, и в лабор. аппарате Лонглоза из нержавеющей стали при модулях ванны 30 : 1 и 15 : 1. Статич. давл. (до 1,8 *кг/см²* при 120°) достигалось с помощью сжатого азота. Длительность крашения до 40 мин. Кол-во красителя на волокне определялось путем удаления его с волокна р-ром целлозольва и щел. р-ром гидросульфита с последующим колориметрированием. Белый декстрин, сульфитцеллюлозный щелок и целлофас В не защищают термочувствительных лейкосоединений кубовых красителей (каледон золотисто-оранжевый 3 G, каледон синий XRC) при 120°; защищают нитрит натрия, мальтоза и глюкоза, но накрашиваемость при этом несколько понижается; лучшим ингибитором является глюкоза. Повышение т-ры уменьшает выбираемость красителей; рекомендуется красить на остывающей бане для улучшения выбираемости (напр., начинать крашение при 120°, затем постепенно охлаждать до 50°). При повышении т-ры уменьшается сродство лейкосоединений к целлюлозным волокнам и улучшается миграция; улучшается прокрашивание и ровнота крашения; при этом не наблюдается повышения набухаемости целлюлозы или диспергирование лейкосоединений. Л. Б.

76130. О применении клея для уменьшения расхода гидросульфита при крашении мерсеризованной ткани № 190 синим кубовым красителем. Чжао Чжи-юн, Вань Цзя-чжао, Гоу Шунь-шэн, Ма Хуа (190號絲光士林藍布用膠降低保險粉用量的報導・趙志永, 萬嘉照, 勾順生, 馬墷), 染化 Жаньхуа, 1954, № 11, 11—13 (кит.)

Описаны лабор. опыты по применению костяного клея и клея из шкур крупного рогатого скота при крашении хлопчатобумажных тканей с целью экономии гидросульфита. Описываемый метод позволяет при крашении 75.000 кусков ткани в год экономить ∼3 *т* гидросульфита. Опыты в основном проводились с синим кубовым красителем. Выяснено, что метод может быть применен также при крашении другими кубовыми красителями. Приводится рецептура красильного р-ра. К. Ч.

76131. Применение льда при крашении пряжи в паковках. Джонс (Ice for uniform package dyeing. Jones W. Riley), Text. Inds, 1955, **119,** № 8, 98—99 (англ.)

Рекомендуется применение льда для получения более ровного крашения по суспензионному методу кубовыми красителями, которые характеризуются малым сродством к суровому хлопку и хорошей растворимостью в восстановленном состоянии. При помощи льда охлаждается вода для промывки после восстановления, перед окислением, что препятствует смыванию восстановленного красителя. Аналогичное охлаждение целесообразно также при диазотировании и при сочетании с 2-нафтолом прямых диазотирующихся красителей. Н. С.

76132. Непрерывный метод крашения антразолевыми красителями. Штробах (Die kontinuefärberei mit Anthrasol-Farbstoffen. Strohbach Günter), Textil-Praxis, 1955, **10,** № 11, 1151—1157 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Детально рассмотрены оборудование, отдельные стадии и рецептура обычно применяемого способа крашения антразолевыми красителями. Приведены рекомендации по приготовлению красильных р-ров, температурному режиму и режиму проявления окрасок. Н. А.

76133. Крашение ацетатного шелка. Мен В. Промысл. кооперация, 1955, № 12, 27—28

Разработаны рецептура и режим крашения ацетатно-вискозного трикотажного полотна. Перед крашением полотно подвергается размасловке в р-ре 2 *г/л* эмульгатора ОП-10 в течение 1 часа при 75°, затем промывается в теплой (40—50°) воде. Крашение ацетатного полотна красителями для ацетатного шелка проводят в мыльном р-ре (2 *г/л* 60%-ного мыла). Т-ру постепенно повышают от 30—40° до 75°, обрабатывают полотно при этой т-ре 45 мин. и в остывающей ванне еще 15 мин. Затем следует обычная промывка. Для полотна, состоящего из смеси ацетатного и вискозного шелка, предварительную отварку ведут в мыльной ванне и в ней же проводят крашение смесью прямых красителей и красителей для ацетатного шелка в присутствии NaCl (5 *г/л*). Равномерность окраски достигается постепенным повышением т-ры ванны до 75—80°. Крашение ацетатного полотна в черный цвет производили диазочерным С для ацетатного шелка в р-ре ОП-10 (0,5 *г/л*) с последующим диазотированием и сочетанием на волокне с β-оксинафтойной к-той. О. С.

76134. О процессах, происходящих при крашении синтетических волокон дисперсными красителями. I. Крамер (Über die Vorgänge beim Färben vollsynthetischer Fasern mit Dispersionsfarbstoffen (I). Kramer Bernhard), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 9, 607—609 (нем.)

Обсуждается вопрос о силах, связывающих дисперсные красители с полиамидным волокном. Рассматривается влияние диполей на диффузию и сродство красителей к волокну. Описаны принципы и метод измерения дипольных моментов красителей и указаны источники возможных ошибок при измерениях. Н. А.

76135. Основные принципы крашения волокна дакрон и их практическое применение. Ландерл, Ремингтон (Die Grundlagen über das Färben von Dacron-Polyester-Fasern und ihre Anwendungen für den praktischen Färber. Landerl H. P., Remington W. R.), Z. ges. Textilind., 1955, **57,** № 11, 598, 601—602 (нем.)

Изучение распределения индивидуальных красителей и их смесей между водой и дакроновым волокном при различных т-рах показало прямолинейную зависимость между содержанием красителя в волокне и его конц-ней в р-ре в соответствии с законом Генри. Следовательно, процесс крашения дакрона можно рассматривать ка

распределение красителя между двумя р-рителями, а окрашенное волокно — как твердый р-р красителя в волокне. Рассматривается влияние в крашении дакрона интенсификаторов-носителей таких как бензойная к-та, в присутствии которых выбираемость красителя из ванны возрастает и тем в большей степени, чем выше конц-ия бензойной к-ты (интервал исследованных конц-ий 0,5—3%). На основе этих исследований предлагаются два практич. способа крашения дакрона: 1) при 120° без применения спец. добавок, вызывающих ускорение перехода красителя из ванны в волокно и 2) при 100° с применением интенсификаторов-носителей. Приводятся некоторые данные о крашении дакроновых волокон в смеси с шерстью и с целлюлозными волокнами. П. М.

76136. **Крашение искусственного каракуля.**— (Dyeing astrakhan. «Concord».—), Text. Mercury and Argus, 1955, **133**, № 3468, 550—552 (англ.)

Искусственный каракуль — ворсовая ткань или трикотаж с петлеобразным ворсом из чистошерстяной, смешанной (шерсть и найлон), иногда джутовой пряжи. Ткань с чистошерстяным и смешанным ворсом перед крашением запаривают. Если хлопчатобумажное основание окрашено сернистым черным, то ворс окрашивают кислотными или хромирующимися красителями в присутствии HCOOH. Если основание ткани не окрашено, то красят одновременно ворс и основание прямыми красителями, добавляя иногда нейтрально красящие кислотные красители для подцветки ворса. Указаны марки красителей, наиболее пригодные для окраски искусств. каракуля. Н. А.

76137. **Двухсторонний поворотный стол для фотофильмпечати. Гофф Л. А., Рыков А. Х.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 9, 32—33

Предлагается новая конструкция печатного стола, который при помощи электромеханизма может вращаться вокруг своей продольно-горизонтальной оси со скоростью 3 об/мин. Стол совмещается с устройством для подсушивания ткани. Стол обслуживают 2 человека; производительность при длине стола 25 *м* составляет 200—250 *м* ткани в смену. Производственная площадь сокращается в два раза, уменьшается расход пара и электроэнергии. П. М.

76138. **Экономичная и прочная печать протравными красителями. Шенефельд** (Kostensparende und echte Textildrucke mit Beizenfarbstoffe. Schönefeld Heinrich), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 8, 476—479 (нем.)

Несмотря на ряд недостатков (большая продолжительность запаривания, неполнота гаммы цветов и недостаточная прочность некоторых тонов) печать протравными красителями приблизительно в 10 раз дешевле печати кубовыми красителями. В связи с этим приведены практичные типовые рецепты приготовления печатных красок, хромовых и железных протрав, рецептура последующей промывки, советы по выбору хромирующихся и метахромовых красителей, рецепты резервов. В. Ш.

76139. **Новые виды отделки. Юинг** (New finishes and technical developments. Ewing J.), Text. Weekly, 1955, **56**, № 1440, 1260, 1262, 1264—1266 (англ.)

Обзорный доклад о современных направлениях в отделке текстильных материалов из природных и синтетич. волокон. Л. Б.

76140. **О выделении формальдегида при глажении тканей, покрытых прочными аппретами. Фаук** (Über die Formaldehydabspaltung beim Bügeln echtausgerüsteter Gewebe. Vauck Wilhelm), Textil-und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 9, 529—531 (нем.)

Выделение CH_2O (**I**) при глажении влажных тканей, обработанных мочевиноформальдегидной смолой, происходит за счет групп$=NCH_2OH$ или $=NCH_2=O=CH_2N=$ имеющихся в смоле, за счет адсорбированного **I** вследствие частичной обратимости р-ции конденсации. Изучалось выделение **I** при глажении в течение 6 мин. образцов (30×30 *см*) штапельных костюмных тканей и штапельного габардина после хранения при содержании в них 140% влаги. Выделявшиеся газы в кол-ве 5 *л* отсасывались в р-р йода, что позволяло определять в них кол-во **I** (C). Оказалось, что при $C < 120$ γ запах был слабым, при $120 < C < 200$ — средним и при $C > 200$ — сильным. Повышение т-ры и времени конденсации, а также последующее хранение, делая конденсацию более полной, снижает C. Зависимость C от времени хранения (t) выражается ф-лой $C = a - \mu \lg t$, где a и μ — постоянные. Ткани, лежавшие в течение года, независимо от условий обработки смолами, имели C от 80 до 60. Последующие теплое споласкивание с содой или декатировка сильно снижают C. Отсюда следует, что ткани, не промытые после обработки смолой, годны к употреблению только после четырех недель хранения в хорошо проветриваемом помещении, а споласкивание или декатировка позволяют сократить это время вдвое. В. Ш.

76141. **Измерение смываемости аппретов. Коэн** (Measuring launderability of finishes — a new approach. Cohen Harry), Mod. Text. Mag., 1955, **36**, № 10, 69—72 (англ.)

Доклад о принципах подбора и оценки аппретирующих средств для текстильных материалов. Л. Б.

76142. **Применение термопластических смол в отделке тканей. Стас, Кентен** (Utilisation des résines thermoplastiques dans l'achèvement des textiles. Stas N., Quintin I.), Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 10, 75, 77, 79, 81, 83, 85 (франц.)

Описаны способы применения термопластич. полимеризационных смол (ПС) в отделке тканей для улучшения их внешнего вида, прочности, устойчивости к истиранию и т. д. Приводится классификация ПС и их характеристика. Наиболее распространенными являются полимеры этилена, стирола, винилхлорида и винилацетата, соли и эфиры акриловой и метакриловой к-т. Описаны физ. и хим. свойства получаемых пленок. В отделке тканей применяются только те ПС, которые образуют прозрачные, бесцветные пленки, обладающие устойчивостью к воде, маслам, хим. воздействиям, свету, теплу, стирке и долго сохраняющие свою эластичность. Таковы акриловые смолы и некоторые их сополимеры, напр. с винилацетатом, стиролом или бутадиеном. Подробно разбираются свойства акриловых аппретов, даются рецептура и описание способов их применения в отделке различных текстильных изделий: скатертей, бархата, трикотажа из найлона, тканей для зонтов, а также заменителей кожи. Л. Г.

76143. **Пропитка тканей с целью увеличения их устойчивости к действию воды. Арсениевич, Трифунович, Марушич** (Uporedna ispitivanja nekih sredstava za impreganciju tkanina koja ih cine otpornim prema dejstvu vode. Arsenijević Miro, Trifunović Dušan, Marušić Mirjana), Tehnika, 1955, **10**, № 9, 1301—1304 (серб.; рез. англ.)

Испытаны 10 различных препаратов для пропитки тканей. Описан аппарат для определения устойчивости тканей к действию воды и воздуха. С. Б.

76144. **Интенсификация процессов пропитки и крашения брезентовых парусин. Зусман М. Н., Подобедов М. С., Петрова Е. А., Якубенко З. К.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 12, 43—46

Проведены исследования по ускорению процессов пропитки и крашения брезентовых парусин путем применения упругих колебаний звуковой частоты и принципа подводн. отжима. Пропитки преследовали цель придать льняным, полульняным и хлопчатобумажным парусинам противогнилостные и водоупорные свойства. Приведена схема эксперим. пропиточной ванны.

В качестве источника упругих колебаний был применен механич. вибратор с гибким валом (6950 колеб/мин). Пропитка с применением вибрационных воздействий повышает водоупорные свойства тканей по сравнению с обычной пропиткой, и не влияет на их прочность. Изучен принцип подводного отжима тканей при пропитках (дана схема пропиточной ванны). Наибольший эффект подводный отжим дает в случае трудносмачиваемых тканей. З. П.

76145. **О повышении износоустойчивости и добротности хлопчатобумажных тканей. Копьев А. А.** (Über die Erhöhung der Verschleißfestigkeit und Güte der Baumwollgewebe. Kopjew A. A.), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, **6**, № 1, 26—28 (нем.)

Перевод см. РЖХим, 1956, 1894.

76146. **Разложение ронгалита.** — (雕白粉的分解作用), 染化 Жаньхуа, 1956, № 3, 118, 119 (кит.)

76147. **Исследование некоторых свойств препарата сапоноль альфа. Маркевич, Бартковия** (Badanie niektórych własności saponolu alfa. Markiewicz Wacława, Bartkowic Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. łodzkiej, 1955, № 6, 59—71 (польск.; рез. русс., англ.)

Количественно исследованы следующие свойства сапоноля альфа: а) моющая способность по отношению к искусственно нанесенным на ткань загрязнениям; испытание проведено при разных т-рах; б) смачивающая способность (методом Ландольта и при помощи сталагмометра); в) защитные свойства сапоноля в кислых и щел. ваннах. Параллельно проведено испытание свойств петепона G и мыла. О. С.

76148. **Испытание текстильных замасливающих материалов на способность к самоокислению. I. Керен, Шарроба** (Prüfung der Autoxydationsneigung textiler Schmälzmittel I. Kehren M., Scharroba W.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 7, 735—737 (нем.)

Обзор работ по теории и механизму самоокисления жиров и жирных к-т. Библ. 26 назв. Л. Б.

76149. **Прибор для определения температуры воспламенения хлопчатобумажных тканей. Белобородова Л. Г.**, Уч. Зап. Томского ун-та, 1955, № 26, 111—114

Прибор состоит из двух одинаковых вертикально расположенных и закрепленных на штативе электрич. трубчатых печей длиной 17,5 *см*, диаметром фарфоровых трубок 2 *см*, с обмоткой из нихромовой проволоки. Максим. т-ра нагрева печей 600°, общая мощность 88 *вт*. В фарфоровые трубки вставлены стержни из красной меди. Контролируемые образцы помещаются на спец. жестяной рамке в прорезь изолированного воспламенительного пространства между трубчатыми печами. Т-ра определяется термопарой. Достигнута воспроизводимость в пределах 5°. Л. Б.

76150. **Закрепление ткани для получения микротомных срезов. Де-Грей** (Fabric embedding for microtome sectioning. de Gruy Ines V.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 10, 887—888 (англ.)

Полоска ткани ($\sim 1,3 \times 8$ *см*) замачивается в чашке Петри дистилл. водой с добавкой смачивателя, выдерживается под вакуумом для лучшего смачивания, после сливания воды замачивается р-ром поливинилового спирта малой вязкости (25 *г* поливинилового спирта в 75 *г* воды, с добавкой 0,5% фенола для предупреждения развития микроорганизмов) и вносится в вакуум-эксикатор на 1 час, в котором периодически (с интервалами 10 мин.) создается вакуум. После удаления избытка р-ра образец высушивается (за ночь) на воздухе и заливается расплавленным парафином в форме, изготовленной из бумаги, обернутой вокруг деревянного бруска $2,5 \times 0,8$ *см*. Способ рекомендуется для образцов, непригодных для обработки в неводн. средах. Л. Б.

76151. **Применение микродайоскопа для наблюдения процессов, происходящих в красильных ваннах при крашении. Милсон** (Microdyescope permits during entire dyeing cycle. Millson Henry E.), Text. Age, 1955, **19**, № 9, 40, 42, 44 (англ.)

76152. **О необходимости учета фактора пожелтения шелка при обработке моющими средствами. Пент, Пьерре, Роша** (Mise au point de tests de controle de non jaunissement de la soie par les produits lessiviels. Pinte Ch., Pierret m-me, Rochas Paul), Bull. Inst. text France, 1955, Juin, № 54, 39—47 (франц.; рез. англ.)

С помощью фотоэлектрич. колориметра с четырьмя светофильтрами (фиолетовым (Ф), λ 4200 А; синим (С), λ 4600 А; желтым (Ж), λ 5750 А; оранжевым (О), λ 6100 А) измерено пожелтение образцов натурального шелка при обработке р-рами детергента X и оптически отбеливающего в-ва и последующей сушке. В качестве меры пожелтения принята разность сумм коэфф. яркости, измеренных четырьмя светофильтрами (Ж + О) — (Ф + С). Установлено, что предельно допустимая величина пожелтения равна +2; визуальное сравнение с контрольным образцом исходного шелка показывает при этом отчетливое пожелтение. Л. Б.

76153. **Определение воды в текстильных вспомогательных материалах по методу Карла Фишера. Фаук, Каллис** (Zur Wasserbestimmung in Textilhilfsmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Vauck Wilhelm, Kallies Karl-Heinz), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 10, 575—577 (нем.)

Метод Карла Фишера, основанный на взаимодействии йода с SO_2 в присутствии воды, пригоден для определения малых кол-в воды в мылах, моющих средствах, полигликолевых эфирах, составах, содержащих минер. масло. Присутствие свободных едких щелочей мешает определению. В остальных случаях получается хорошее совпадение с методом определения воды по отгонке ее с ксилолом. А. П.

76154. **Измерение и регулирование температуры в текстильном производстве. Крейзель** (Temperaturmessung und- regelung zur Kontrolle im Textilbetrieb. Kreisel Kurt), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 604—607 (нем.)

Обзор принципов контроля и регулирования т-ры в белении и крашении. Л. Б.

76155 К. **Новые способы крашения. Нагацу** (實用染色法・最新加工編・長井勝治・丸善, 516 頁, 950 圓. Марудзен, 1954, 516 стр., 950 иен (япон.)

76156 Д. **Изменения светопрочности окрасок хлопка прямыми красителями под влиянием последующей обработки катионактивными препаратами. Венус** (Die Beeinflussung der Lichtechtheit von substantiven Baumwollfärbungen durch Nachbehandlung mit kationaktiven Textilhilfsmitteln. Venus Gisela. Diss. T. H., F. f. Math. u. Naturwiss. Dresden, 1954, **105**, 100 Bl. Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1543 (нем.)

76157 П. **Материал для шлихтования основ. Ла-Пьяна** (Warp sizing material. La Piana Fred G.) [Stein, Hall & Co., Inc.]. Канад. пат. 508869, 04.01.55

Составы для шлихты отличаются тем, что приготовленные из них водн. суспензии при т-ре $\sim 20°$ практически не застудневают и при нанесении на пряжу дают гибкую, крепкую и хорошо противостоящую истиранию основу. Они содержат: а) 40—70% пшеничного или кукурузного крахмала и 60—30% крахмала (**I**), полученного из кукурузы восковой спелости, или

б) 55—85% крахмала из маниоки и 45—15% I или в) 40—70% прокипяченного кукурузного крахмала и 60—30% модифицированного I или г) 40—70% модифицированного кукурузного крахмала и 60—30% прокипяченного I. С. С.

76158 П. Обработка суровых хлопчатобумажных изделий. (Treating cotton gray goods) [International Cellucotton Products Co.]. Австрал. пат. 162862, 2.06.55

Ткань перед отбелкой обрабатывают относительно разб. р-ром гидрофильного смачивателя, имеющего высокомолекулярные гидрофобные группы. Содержание жиров и восков в ткани — не менее 0,4%. З. П.

76159 П. Получение гидрофильных беленых тканей из хлопка и смеси хлопка и штапельного волокна. **Байер** (Verfahren zur Herstellung von hydrophilen gebleichten Baumwollwaren oder Mischgespinsten aus Baumwolle und Zellwolle. Baier Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ, 924510, 3.03.55

Ткань после хлоритного отбеливания дополнительно обрабатывают слабым р-ром щелочи при повышенной т-ре. Пример: 2000 *кг* хлопчатобумажной или штапельной ткани обрабатывают в циркуляционном аппарате, выложенном керамикой, 9 $м^3$ р-ра 20 *кг* $NaClO_2$ при pH 3,7 при т-ре, постепенно повышающейся с 60 до 80°. Время обработки 4—5 час. После спуска отбельной жидкости ткань промывают водой и затем обрабатывают 9 $м^3$ р-ра 30 *кг* соды и 5 *кг* моющего средства (½ часа при 70—80°). Жидкость спускается и ткань промывается водой. При этой обработке предварительная щел. отварка становится излишней. А. П.

76160 П. Смачивающие вещества, добавляемые в мерсеризационные щелока (Agents mouillants pour lessives de mercerisage) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1089448, 17.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 175 (франц.)]

Эти в-ва состоят из сульфамидных производных предельных углеводородов с низким мол. весом, содержащих 5—8 атомов С, и могут быть получены, напр., р-цией сульфохлоридов этих углеводородов с р-ром аммиака или алкилоламинами (напр., этаноламином). Их можно применять вместе с некоторыми другими обычными текстильными вспомогательными в-вами, напр., с диэтилглицериновым эфиром. Кол-во добавляемого в щелок смачивателя легко определяется предварительными опытами (обычно 5—20 *г/л*). Смачиватели не имеют запаха, не отравляют сточных вод, длительное время сохраняются в мерсеризационном щелоке в растворенном состоянии и не имеют тенденции к кристаллизации. О. С.

76161 П. Способ улучшения прочности окрасок (Procédé pour améliorer les propriétés de solidité des teintures) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1089097, 14.03.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 168—169 (франц.)]

Для улучшения прочности окрасок, в частности окрасок прямыми красителями к мокрым обработкам, их обрабатывают полимерами, содержащими основные группы и не содержащими карбонильные связанные циклически группы, или водорастворимыми солями или четвертичными аммониевыми соединениями этих полимеров. Последние могут быть получены из N-винилимидазола и его производных. О. С.

76162 П. Способ крашения изделий из виниловых полимеров (Procédé pour la teinture d'articles en polymères de vinyle) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1094157, 13.05.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 1005 (франц.)]

Волокна или другие изделия из виниловых полимеров, напр. из полиакрилонитрила, поливинилового спирта, поливинилхлорида, поливинилидена, поливинилацетата или полиакриловых и полиметакриловых эфиров, обрабатывают при нагревании р-рами или водн. суспензиями металлич. комплексов изо- или азометиновых красителей, не содержащих сульфогрупп, возможно, в присутствии вспомогательных в-в, напр. диспергаторов (таких как продукты конденсации 2-нафталинсульфокислоты с CH_2O или бисульфитные щелока) или в-в, способствующих набуханию, напр. фенолов, крезолов, салициловой к-ты, галоидированных ароматич. соединений или эфиров карбаминовой к-ты. О. С.

76163 П. Способ крашения (Procéde de teinture) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1091705, 14.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 56, 169—170 (франц.)]

Крашение в сильнокислой ванне, в частности сернокислой, хромирующимися азокрасителями проводят в присутствии хромсодержащих водорастворимых соединений и аминокислот алифатич. ряда с низким мол. весом, напр. гликоколя, в кол-ве 1—5 *г/л*. Несмотря на повышенное значение pH ванны окраски получаются ровными и полностью прохромированными. О. С.

76164 П. Способ крашения кубовыми красителями (Procédé de teinture au moyen de colorants de cuve) [Casella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Франц. пат. 1092203, 19.04.55 [Bull. Inst. text. France, 1955, **56**, № 166—167 (франц.)]

Восстановление красителя и крашение проводят в присутствии соединений бетаинового типа ф-лы Y — O — X — R (Y и R связаны), где X — атом N, S, или P, к которым в соответствии с их валентностью могут быть присоединены другие радикалы, образующие гетероциклич. ядро с этим гетероатомом, Y — CO или SO_2, R — алкил. О. С.

76165 П. Смеси, содержащие пирантроновый краситель, и способ крашения ими. Мекко (Pyranthrone dye composition and process for dyeing. Mecco Jerry M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507321, 16.11.54

Кубовое крашение волокнистых материалов солями щел. металлов лейкосоединений кубовых пирантроновых красителей (напр., пирантрона) проводят при ~100° в ванне, содержащей краситель, щелочь, восстановитель и неорганич. галогенат (напр., $NaClO_3$) в кол-ве 25% от веса 100%-ного красителя. В. У.

76166 П. Способ печатания ацетилцеллюлозных и полиамидных волокон не растворимыми в воде моноазокрасителями. Лёвенфельд, Лёэ (Verfahren zur Herstellung von Drucken mit wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen auf Acetylcellulose- und Polyamidfasern. Löwenfeld Rudolf, Löhe Konrad) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 925044, 10.03.55

На ткань методом машинной или фотофильмпечати наносят диазоаминосоединение из оксидиалкиламинов с низшими алкильными группами (напр., диэтаноламина) и диазотированного диметиламида 1-амино-2-метоксибензол-5-сульфокислоты или диазотированного диэтиламида 1-амино-2-метоксибензол-5-сульфокислоты одновременно с азокомпонентой, применяемой для холодного крашения, и затем проявляют краситель путем нейтр. запаривания и обработки в р-ре к-ты. Пример: 20 *г* 1-(2′, 3′-оксинафтоиламино)-2,4-диметоксибензола растворяют с 35 *г* диазоаминосоединения из диазотированного диэтиламида 1-амино-2-метоксибензол-5-сульфокислоты и диэтаноламина с добавлением 8 *г* бензилсульфаниловокислого натрия в 10 *мл* NaOH (32%-ного), 50 *мл* денатурированного спирта и 50 *мл* воды; полученный р-р размешивают с 750 *г* трагантной загустки (60 : 1000) и 77 *мл* воды. Полученной краской печатают промытую ацетилцеллюлозную или полиамидную ткань, высушивают, запаривают 10 мин. в нейтр. среде,

проявляют окраску в ванне, содержащей 5 *г/л* H_2SO_4 (96%-ной), мылуют и высушивают. В патенте приведены данные о цвете окрасок, полученных при помощи других азосоставляющих. Н. А.

76167 П. Получение и применение новых солей аминов. Томас (Manufacture and use of new amine salts. Thomas Edward B.) [Canadian Celanese Ltd). Канад. пат. 509010, 11.01 55

Составы, пригодные для аппретирования текстильных материалов, содержат минер. масло и диэтилэтилендиаминовую соль кислого сернокислого эфира алифатич. спирта, имеющего не менее 12 атомов С, напр., лаурилсульфата. Одновременно патентуются волокна из ацетилцеллюлозы, аппретированные составом из минер. масла и указанной соли, или из этих в-в с добавкой кокосового масла и циклогексанола. С. С.

76168 П. Отделка шерстяных тканей. Ройер, Эймик (Finishing of woolen textiles. Royer George L., Amick Chester A.) [American Cyanamid Co]. Канад. пат. 508975, 11.01.55

Для уменьшения способности к усадке и одновременно придания инсектицидных свойств на шерстяную ткань наносят (в кол-ве 0,15—10 вес.%) тонкоизмельченный дихлордифенилтрихлорэтан, или другой не растворимый в воде инсектицид, после чего ткань пропитывают водн. р-ром алкилированной (напр., метилированной) метилолмеламиновой смолы в кол-ве 2—15 вес.%. Затем ткань нагревают, вследствие чего происходит переход смолы в нерастворимое состояние, при этом инсектицид не смывается при стирке. С. С.

76169 П. Способ придания волокнам водоотталкивающих свойств. Дозер, Байер, Хинцман (Verfahren zum Wasserbasto Bendmachen von Faserstoffen. Doser Arnold, Bayer Otto, Hintzmann Karl) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 928343, 31.05.55

Волокна пропитывают эмульсиями парафина, воска или жиров и водн. р-рами или суспензиями оксихлорида или оксинитрата циркония или продуктов гидролиза этих солей. Эмульсии парафина и других в-в получают с помощью высокоактивных синтетич. эмульгаторов, напр. продуктов поликонденсации олеилового спирта с избытком окиси этилена, обработанных избытком окиси этилена продуктов поликонденсации канифоли и фенола, или продуктов поликонденсации высших жирных к-т и аминокислот. После такой обработки волокна сушат, промывают горячей водой и вновь сушат при повышенной т-ре. Можно промывать без промежуточной сушки. Пример. Готовят пропиточную ванну следующего состава: 62,5 *г* эмульсии, состоящей из 8% парафина, 8% церезина, 7% эфира монтановой к-ты, 2% эмульгатора (продукт конденсации олеилового спирта с избытком окиси этилена) и 75% воды, перемешивают с 600 *мл* воды при 70°; эту эмульсию добавляют в р-р оксихлорида циркония (12 *г* оксихлорида циркония, содержащего 46% ZrO_2, растворено в 300 *мл* воды при 70°). В этот р-р при 65° добавляют 30 *мл* 10%-ного водн. р-ра Na_2CO_3 и после охлаждения до 45° вводят 2 *мл* CH_3COOH и 2,2 *г* CH_3COONa в виде 20%-ного водн. р-ра, pH р-ра 3,9. В этот р-р при 45° погружают на 1 мин. текстильные изделия из гидратцеллюлозных волокон (штапеля, неокрашенного вискозного шелка), ацетатного шелка, свежеприготовленного свободного от к-ты медноаммиачного штапельного волокна, окрашенных плотных хлопчатобумажных тканей, тонких шерстяных тканей, смешанных тканей из шерсти и штапельного волокна (1 : 1) или шелковых тканей. Затем текстильные изделия отжимают и сушат обычным способом. При первой промывке ткани погружают на 1 мин. в воду при 95°, быстро споласкивают и сушат в течение 30 мин. при 85—95°. С обработанных таким образом тканей вода скатывается, причем этот эффект сохраняется и после пятой стирки. Медноаммиачное штапельное волокно можно валять в течение 32 час. без заметного снижения водоотталкивающих свойств. Обработку горячей водой можно проводить при более низкой т-ре, но не ниже 80°. С. З.

76170 П. Обработка текстильных материалов. Пауэрс, Россин (Treatment of textile materials. Powers Donald H., Rossin Elmer H.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 509085, 11.01.55

Текстильные материалы обрабатывают водн. р-ром алкиленполиамина и аммонийной соли (или соли амина) сополимера стирола и малеинового ангидрида. Обработку можно вести при т-ре ниже 43°. Кол-во соли, осажденной на волокне, составляет 2—15%, а кол-во полиамина — 5—30% от веса соли. Далее следует сушка ткани в течение короткого времени при 93—149°, причем соль связывается с алкиленполиамином поперечными связями, образуя нерастворимую смолу. О. С.

См. также: Влияние света на текстильные волокна 76526. Получение нерастворимых азокрасителей на волокне 76096. Облагораживание текстильных изделий из гидратцеллюлозных волокон 76533. Прорезиненные ткани 76292. Оборудование красильно-отделочных ф-к 76994. Автоматич. регулирование температурного режима в красильных ваннах 77082. Роль пластмасс в текстильной пром-сти 76368. Новый журнал 74069.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

76171. Изучение стабилизации нитрокрахмала и взрывчатых веществ на его основе. Икбал Ахмад, Каримулла (Studies on nitrostarch: stabilization and some explosive compositions. Iqbal Ahmad, Karimullah), Pakistan J. Sci., 1954, **6**, № 4, 133—135 (англ.)

Показано, что добавка к нитрокрахмалу (N 13,1%) 5% нитроцеллюлозы делает его достаточно стойким как по пробе на т-ру воспламенения, так и по пробам нагревания и на выделение бурых паров. Описаны способы его стабилизации и указано, что стабилизованный таким методом нитрокрахмал обладает большей пластичностью, что делает его пригодным для произ-ва порохов. М. Ф.

76172. Определение магния в бездымном порохе. Вржештял, Гавирж, Йилек (Stanovení hořčíku v bezdýmných prašich. Vřeštál J., Havíř J., Jílek A.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 3, 188—191 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описан надежный объемный экспресс-метод определения магния в золе бездымного пороха титрованием комплексоном III в присутствии эриохромового черного Т или смеси его с метиловым красным в качестве индикаторов. М. Ф.

76173 П. Способ получения низкоплавких взрывчатых веществ на основе нитрата аммония. Чезаротти (Verfahren zur Herstellung eines niedrig schmelzbaren Ammoniumnitrat-Sprengstoffes. Cesarotti Vittorio) [Polverifici Giovanni Stacchini Soc. An.]. Пат. ФРГ 922513, 17.01.55

К NH_4NO_3 или смеси его с $NaNO_3$, содержащих мочевину или тиомочевину, прибавляют какое-либо конденсирующее в-во, которое частично или полностью превращает мочевину в смолу, применяя в частности для этой цели альдегиды алифатич. ряда. Примером может служить следующий состав: NH_4NO_3 50—70%, $NaNO_3$ 0—15%, мочевина 1—15%, тиомочевина 0—15%, нитропентаэритрит (тэн) 10—30%, к которому для осмоления мочевины и тиомочевины прибавляют CH_2O. Та-

кие смеси плавятся при 80—120°, обладают пониженной чувствительностью к механич. воздействиям и могут применяться как для снаряжения бомб и снарядов, так и для работ в горной промышленности. М. Ф.

76174 П. **Способ получения оксиликвитного взрывчатого вещества. Барлоу** (Liquid oxygen explosive and method of preparing same. Barlow Lester P.) [Glmite Corp.]. Пат. США 2723188, 8.11.55

Указанное в-во состоит из 2—5 ч. жидкого O_2 и 1 ч. угля, активированного обработкой водн. р-ром H_3PO_4, в кол-ве 2,5—18% последнего от веса угля с последующей сушкой его и пропиткой жидким кислородом. М. Ф.

76175 П. **Патрон для пиротехнических составов. Беркхольц** (Patrone zur Aufnahme einer pyrotechnischen Ladung. Berckholtz Wilhelm) [Fa. J. G. W. Berckholtz]. Пат. ФРГ 936012, 1.12.55

Патентуется устройство патронной гильзы, снабженной вышибным зарядом и предназначаемой для снаряжения пиротехнич. составами. М. Ф.

76176 П. **Метод обработки взрывчатых веществ и применяемый для этой цели аппарат** (Method and apparatus for treating explosives) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 164187, 4.08.55

Промывные воды, получающиеся в произ-ве жидких взрывчатых в-в типа азотнокислых эфиров, обрабатывают каким-либо жидким невзрывчатым нитроуглеводородом, растворяющим эмульгированный азотнокислый эфир, после чего отделяют водн. фазу от неводн. и нейтрализуют ее, промывая разб. водн. р-ром щелочи. М. Ф.

См. также: Энергия активации распада нитроцеллюлозы 74422

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

76177. **Пробы на новые лекарственные вещества. Майер** (Reaktionen neuerer Substanzen. Mayer H. W.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1954, **94**, № 29, 675—676 (нем.)

Предложены р-ции для идентификации новых, еще не вошедших в фармакопею лекарственных препаратов: бензилового эфира миндальной к-ты, диацетилдиоксифенилизатина, дифенгидрамина (димедрола), стеарата магния, стадакаина (хлоргидрата диэтиламиноэтилового эфира *n*-*н*-бутоксибензойной к-ты), рутина, салициламида, сиротола (гваяколглицеринового эфира), метилового эфира никотиновой к-ты и витаминного концентрата (A + D). А. Т.

76178. **Определение алкалоидов при помощи ионообменных смол. Бьёрлинг** (Alkaloider och jonbytare. Björling C. O.), Svensk farmac. tidskr., 1954, **58**, № 15, 321—329 (швед.)

Обзор применения ионообменных смол для определения алкалоидов и таких препаратов, как амфетаминсульфат, акрихин, метадон, лидол и др. (РЖХим, 1956, 52288). К. Г.

76179. **Идентификация морфина и папаверина с помощью осциллографической полярографии. Душинский** (Die Identifizierung des Morphins und Papaverins mit Hilfe der oscillographischen Polarographie. Dušinský G.), Pharmazie, 1956, **11**, № 1, 42—44 (нем.)

Морфин (I) и папаверин (II) в лекарственных в-вах и вытяжках из растений идентифицируют с помощью характерных осциллограмм функции $dV/dt = f(V)$, где V — напряжение, t — время. К пробе, содержащей 0,5—1 *мг* I в 10 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, прибавляют 2 капли 0,5 *М* р-ра $K_3Fe(CN)_6$ и идентифицируют I при —0,65 *V* (чувствительность: 0,2 *мг* I в 10 *мл*); примеси в вытяжках, тинктурах и пр. не препятствуют определению I; органич. р-рители следует удалять. Определению I препятствует только диацетильное производное I, обычно не сопровождающее I в его препаратах. Для определения II исследуемый материал растворяют в воде (в случае соли II) или в 0,1 н. HCl (в случае основания); р-р разбавляют до содержания 0,3—0,6 *мг* II в 5 *мл* и прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH. Можно II определять наряду с атропином, кодеином, морфином, тебаином, теоброминoм, экстрактом белладонны, салицилатом Na, неорганич. соединениями Bi, Al и пр. Особенно важно определение II наряду с наркотином, не отделяемым от II хроматографией на бумаге. Ю. В.

76180. **Определение витамина D_2 в присутствии витамина А в фармацевтических препаратах и натуральных концентратах. Мариани, Кавина** (Determinazione di vitamina D_2 in presenza di vitamina A in prodotti farmaceutici ed in concentrati naturali. Mariani A., Cavina G.), Rend. Ist. super. sanità, 1955, **18**, № 3-4, 232—237 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Разработаны условия и нормы анализа фармацевтич. продуктов, основанные на избирательном разрушении витамина А при соприкосновении с активированными бентонитоподобными землями. При этом витамин D_2 не подвергается изменению, что позволяет затем его определять обычным путем по колориметрич. кривой. О. М.

76181. **Синтез адренокортикотропных гормонов. 4. Финч** (The synthesis of adrencortical hormones. 4 — Recent developments. Finch C. A.), Manufact. Chemist, 1954, **25**, № 10, 428—430, 432 (англ.)

Обзор. Разбирается структура нового соединения с адренокортикотропной активностью — электрокортина (C_{21}-стероидного кетона с альдегидной группой вместо метильной у C_{18}); приведены данные по усовершенствованию существующих методов частичного синтеза кортизона и родственных ему соединений, по получению и определению свойств аналогов адренокортикотропных гормонов, по новым сведениям клинич. применения кортизона и родственных ему соединений. Библ. 37 назв. Сообщение 3 см. РЖХимБх, 1956, 13437. Л. М.

76182. **Изготовление настоев и отваров в деколяторе. Гурвич З. Г.**, Аптеч. дело, 1955, **4**, № 6, 40—41

Автор предложил вместо инфундирки вести изготовление настоев и отваров в приборе, названном им «деколятор», состоящем из цилиндрич. металлич. сосуда, в центре которого впаян перфорированный цилиндр с поршнем, что позволяет проводить настаивание при хорошей циркуляции и отжимать вывариваемую массу. Деколятор дает более полное извлечение действующих веществ. О. М.

76183. **Стабилизация настойки наперстянки. Сривастава, Саксена, Ийер** (Stabilisation of tincture of digitalis. Srivastava G. P., Saksena V. N., Iyer S. S.), Indian Pharmacist, 1954, **10**, № 3, 66—70 (англ.)

76184. **Переработка лакричного корня и некоторые связанные с ней химические проблемы. Саг** (Liquorice root processing and some related chemical problems. Sag Georges), Manufact. Chemist, 1954, **25**, № 7, 297—299, 306 (англ.)

Приведено подробное описание процесса получения лакричного экстракта; процесс состоит из 3 стадий — измельчения, экстрагирования и концентрирования. Указаны различные детали вопросов, связанных с измельчением лакричного корня. Приведены оптимальные температурные условия экстрагирования измельченного корня, материал экстрактов и способ подготовки воды, применяемой для экстрагирования. Указаны методы

снижения вязкости полученных р-ров и способы предохранения экстрактов от бактериальных загрязнений. Выпарка рекомендуется многокорпусная или в аппаратах Кестнера, приведены данные о содержании As и Cu в экстрактах в зависимости от материала выпарных аппаратов. Из выпарных аппаратов горячий тестообразный продукт (влажность < 15%) поступает в железные формы или формовочную машину, где формуется в лепешки весом 0,5—5 *кг*. Приведены способы получения глицирризиновой к-ты или ее солей из сиропа, сконцентрированного до 7—12° Bé. Я. К.

76185. Хлоргидрат лигнокаина и его растворы: чистота, испытание, устойчивость и анализ. Буллок, Гранди (Lignocaine hydrochloride and its solutions: purity, tests, stability and assay. Bullock Kenneth, Grundy James), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, **7**, № 10, 755—773 (англ.)

Использованы в качестве аналитич. стандартов синтезированные и очищ. образцы лигнокаина (**I**) и его хлоргидратов — безводн. и моногидрата. Исследован ряд аналитич. методов определения **I**, его солей и р-ров. Предложен метод определения степени разложения р-ров **I** путем раздельного определения неразложившегося **I** (ацидиметрич. титрованием) и продукта гидролиза **I** — 2-амино-1,3-диметилбензола (**II**) путем измерения оптич. плотности окрашенного комплекса **II** с 4-аминофеназоном и $K_3Fe(CN)_6$. Для клинич. испытания предложены рецептуры щел. забуференных р-ров хлоргидрата **I** и изучены их устойчивость и свойства. Ю. В.

76186. О растворимости и солюбилизации салициламида. Рунти (Sulla solubilità e solubilizzazione della salicilamide. Runti Carlo), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 4, 314—323 (итал.)

Растворимость (Р) салициламида (**I**), находящего значительное фармацевтич. применение, составляет в дистилл. воде при 22° 0,260%. Р минимальна при pH 5 (0,028%) и возрастает как при повышении pH до 11,73 (1,214%), так и при понижении pH до 1,48 (0,207%); **I** хорошо растворим в пропиленгликоле, образуя устойчивые 10%-ные р-ры, могущие комплексно связывать медь. Для повышения Р с целью парентерального применения **I** испытаны различные солюбилизаторы. Пиперазин в отношении 1,5 моля на 1 моль **I** повышает Р и дает возможность приготовлять устойчивые 10%-ные р-ры **I**, пригодные для указанного применения. Аналогично действуют этилендиамин и диэтиламиноэтанол в отношениях 2 моля на 1 моль **I**. Морфолин, этаноламин и моноизопропаноламин повышают Р значительно меньше и полученные р-ры **I** неустойчивы. Определялась также Р гентизинамида (**II**) в дистилл. воде при 22°, оказавшейся равной 0,318%. При pH 11,23 она повышается до 1,29%, при pH 1,62 равна 0,536%; **II** также хорошо растворяется в пропиленгликоле, давая устойчивые 10%-ные р-ры. Салицилат Na, этилуретан и антипирин практически не влияют на Р салициламида. Б. А.

76187. О несовместимости сульфацетамида натрия и сульфата цинка. Баркер (The sodium sulphacetamide-zinc sulphate incompatibility. Barker Harold E. R.), Australas. J. Pharmacy, 1955, **36**, № 429, 991—992 (англ.)

Исследовано влияние конц-ий ингредиентов, pH и нагревания на условия образования осадка $Zn(OH)_2$ в глазных каплях, содержащих сульфацетамид Na (**I**), сульфацетамид (**II**) и $ZnSO_4$, причем найдено, что р-р 0,5% (и менее) $ZnSO_4$, 0,5% **II** и 9,5% **I** в 100 *мл* воды (pH р-ра 6.8) не образует осадка $Zn(OH)_2$ при хранении. Растворяют **II** в р-ре **I** при 40° и охлаждают перед прибавлением р-ра $ZnSO_4$. Р-р нельзя нагревать при 100° или в автоклаве. Ю. В.

76188. Межфазное натяжение растворов арабоновой кислоты. Шоттон (The interfacial tension of solutions of arabic acid. Shotton E.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1955, **7**, № 12, 990—1003 (англ.)

Исследовано действие арабоновой к-ты (**I**) на межфазное натяжение (МН) между водой и бензолом методами объема капли и лежачей капли, причем найдено незначительное изменение МН во времени. Характер кривых МН — время и МН — конц-ия указывает на существование адсорбированного множественного слоя, содержащего высокую конц-ию **I** и обладающего свойствами геля; подобная пленка должна обладать такими физ. свойствами, как сцепление, эластичность и поверхностный потенциал, которыми и объясняются эмульгирующие свойства смолы акации, из которой была получена исследованная арабоновая кислота. Ю. В.

76189. Устойчивость эмульсий, приготовленных на жесткой и дистиллированной воде. Маркизотто, Кристиан, Сперандио (Stability of emulsions prepared with hard and distilled water. Marchisotto Robert, Christian John E., Sperandio Glen J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 10, 613—615 (англ.)

Исследование эмульсий, приготовленных на дистилл. воде и воде с разной степенью жесткости (с применением в качестве эмульгатора типа одновалентного мыла), показало при хранении наибольшую устойчивость эмульсий на дистилл. воде и наименьшую — на воде с содержанием 0,05% $CaCO_3$. Добавление стехиометрич. кол-ва динатрийэтилендиаминтетрауксусной к-ты к воде с содержанием 0,037% $CaCO_3$ повышает устойчивость эмульсии. Ю. В.

76190. Эмульсии парафинового масла с поверхностноактивными веществами «неионного» типа. Коста, Санкирино, Тони (Emulsioni di oli di paraffina con agenti tensio-attivi del tipo «non ionico». Costa C., Sanquirico B., Toni G.), Boll. chim. farmac., 1955, **93**, № 10, 406—418 (итал.)

Изучены в качестве эмульгаторов парафинового масла (**I**) спэн 40 (сорбитан-монопальмитат), спэн 60 (сорбитан-моностеарат), твин 40 (полиоксиэтилен-сорбитанмонопальмитат), твин 60 (полиоксиэтилен-сорбитанмоностеарат), мири 45 (**II**, полиоксиэтилен-моностеарат). Наиболее пригодным из них для эмульгирования **I** оказался **II**, принадлежащий к поверхностноактивным в-вам неионного типа. Присутствие гидрофильных агентов в эмульсиях, изготовленных с **II**, оказывает отрицательное влияние на их стабильность, тогда как весьма небольшие кол-ва иродажной стеариновой к-ты способствуют стойкости эмульсий. Приведены составы эмульсии оптимального качества по стабильности, текучести, микро- и макроструктуре, эффективности и переносимости. Способ приготовления заключается в том, что смешивают масляные и водн. компоненты, предварительно нагретые соответственно до 70 и 75°; эмульгируют, встряхивая смесь вручную до ее охлаждения, или же гомогенизируют ее (теплой или холодной) в течение 30 мин. с помощью электрич. гомогенизатора. Л. М.

76191. Усовершенствованная техника приготовления глицериновых супозиториев. Эренстейн, Тайс (An improved technique for preparing glycerin suppositories U.S.P. Ehrenstein Elsa, Tice Linwood F.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1955, **16**, № 10, 609—610, 630 (англ.)

Для повышения плотности и прозрачности супозиториев предложено увеличить (сравнительно с рецептурой Фармакопеи США) на 8—9% содержание стеарата Na, устранить прибавление воды, расплавлять смесь 9 *г* стеарата Na и 91 *г* глицерина при 115—120° и выливать в предварительно нагретую в течение 1 часа при 80° металлич. форму; при медленном охлаждении происходит более совершенная ориентировка частиц мыла в структуре геля. Ю. В.

76192. Определение камфоры в фармацевтических препаратах. Митал, Гайнд (Estimation of camphor in pharmaceutical preparations. Mital H. C., Gaind K. N.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 1, 37—41 (англ.)

Определения камфоры (I) объемным методом в различных фармацевтич. препаратах (I в скипидаре, чистая I, мазь I, скипидарная мазь, мазь I с NH_3, мазь I на мыле) производят путем взаимодействия препарата с спирт. р-ром хлоргидрата гидроксиламина (II) в присутствии $NaHCO_3$ и титрованием непрореагировавшего II 0,2 н. HCl (в присутствии диметилжелтого) и 0,2 н. KOH (в присутствии фенолфталеина). Определение требует контрольного опыта. В семи опытах было определено от 97 до 102% содержания I в препаратах. Ю. В.

76193. Определение эффективности предохраняющих средств в фармацевтических продуктах. Рдзок, Гранди, Керкмейер, Силвестер (Determining the efficacy of preservatives in pharmaceutical products. Rdzok E. J., Grundy W. E., Kirchmeyer F. J., Sylvester J. C.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 10, 613—616 (англ.)

Разработан и описан стандартный метод испытания в парентеральных, пероральных, глазных и наружных препаратах эффективности консервирующих средств (исследованы: бензиловый спирт, бензойная к-та, метилпарабен, пропилпарабен и др.). Указанные препараты заражают известным числом микроорганизмов (напр., *B. cereus spores*, *E. coli*, *Ps. aeruginosa*, *Strep. faecalis*, *C. albicans*, *A. niger spores* и др.) и, выдерживая в термостате, периодически отбирают пробы, по содержанию микроорганизмов в которых судят об эффективности добавленного к препарату консерванта. Ю. В.

76194. Избирательное полумикроаналитическое определение *n*-хлорфенола. Прегер (Ein selektiver Halbmikronachweis für p-Chlorphenol. Praeger K.), Pharmazie, 1955, **10**, № 12, 733 (нем.)

Способ качеств. определения *n*-хлорфенола (I) в смеси с другими изомерами и моно- и полигалоидпроизводными фенола, крезола и ксиленола основан на образовании, при конденсации с фталевым ангидридом, 1,4-диоксиантрахинона, щел. р-ры которого интенсивно флуоресцируют в УФ-свете. Смесь изомерных хлорфенолов (~ 20 *мг*) нагревают 5 мин. при 200° с 50 *мг* фталевого ангидрида и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, разбавляют 5 *мл* воды и подщелачивают 15 *мл* 2 н. KOH; наличие голубой флуоресценции в УФ-свете указывает на присутствие I. Чувствительность р-ции 0,2 *мг* I в смеси. Из других, упомянутых выше, галоидпроизводных положительную р-цию в УФ-свете дают только *o*-бензил-*n*-хлорфенол и *n*-хлорфениловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты. Ю. В.

76195. Качественное и количественное определение N-содержащих лекарственных веществ с помощью цезигноста. Шульц, Гёрнер (Die qualitative und quantitative Bestimmung von N-haltigen Arzneimitteln mit Cäsignost. Schultz Otto-Erich, Goerner Hans), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 11—12, 520—525 (нем.)

Для качеств. и колич. определения N-содержащих лекарственных в-в применен цезигност (трифенилцианборнатрий), образующий нерастворимые осадки с указанными в-вами. Гравиметрич. определение ненадежно; титрометрич. определение дает максим. отклонения от +2,7 до —3,0%, при навесках 0,5—4 *мг* исследуемого в-ва. Количественно определялись соли морфина, атропина, хинина, пилокарпина, кодеина, папаверина и стрихнина, а также пирамидон, уротропин и колхицин. К р-ру навески (максимально 3 *мг* в 5 *мл*) прибавляют 3 капли 0,2 н. р-ра $AlCl_3$, 3 капли 1%-ной CH_3COOH и 0,5 *мл* 3%-ного р-ра цезигноста, оставляют на 2—3 часа, фильтруют, промывают 2—3 раза промывной жидкостью (0,4 *мл* р-ра трифенилцианбората — К в ацетоне (I), содержащего 15 *мг* в 1*мл*, разбавляют водой до 100 *мл*) и несколькими каплями чистой воды, растворяют в 1 *мл* I, промывают дважды по 0,5 *мл* I и 0,5 *мл* I обмывают стенки сосуда. К р-ру в I прибавляют 1 *мл* насыщ. водн. р-ра $HgCl_2$ и смывают 20 *мл* воды в колбу на 100 *мл*; происходит р-ция: $RNH_2 \cdot H[BCN(C_6H_5)_3] + 3HgCl_2 + 3H_2O \rightarrow 3C_6H_5HgCl + HCN + RNH_2 \cdot HCl + 2HCl + H_3BO_3$. Прибавляют 5 капель 0,02%-ного спирт. р-ра метилрота, 5 *мл* 0,01 н. р-ра NaOH, кипятят (индикатор не должен краснеть, иначе добавляют еще NaOH), при кипении прибавляют по каплям 20%-ный р-р KJ до перехода в р-р выпавшей $HgCl_2$; к горячему р-ру прибавляют 0,01 н. HCl до перехода индикатора в ярко-красный цвет, кипячением удаляют HCN и CO_2 и титруют 0,01 н. NaOH. Необходим контрольный опыт с равными кол-вами I, $HgCl_2$ и KJ. Аналитич. фактор MG/2 может меняться в зависимости от степени основности органич. молекулы, содержания в ней ацидифицирующих групп и т. п. Ю. В.

76196. Способ исследования необработанных лекарственных веществ на содержание антрахинонов. Иман, Фуруя (生薬中アントラキノンの新検出法．今井統雄，古谷潔)，薬學雑誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 646 (япон.; рез. англ.)

В тигель небольших размеров (35 *мм* в диаметре, 22 *мм* высоты) помещают 50—100 *мг* неочищ. лекарственного препарата, измельченного в порошок, покрывают фильтровальной бумагой, смоченной водой, и нагревают на металлич. или воздушной бане в течение 5 мин. при 220°. На фильтровальную бумагу, с сублиматом исследуемого в-ва, приливают по каплям водн. 5%-ный р-р KOH; при этом, в присутствии антрахинона, появляется светло-карминовое или фиолетовое окрашивание. Этот способ применим для качеств. анализа всего лекарственного сырья, содержащего антрахинон. Л. М.

76197. Предложения для испытания Paraffinum subliquidum и Paraffinum perliquidum в Немецкой фармакопее. Гюнцель, Вейднер, Вейсс (Vorschläge für die Artikel Paraffinum subliquidum und Paraffinum perliquidum im Deutschen Arzneibuch. Günzel Christina, Weidner G., Weiß F.), Pharmaz. Zentralhalle, 1955, **94**, № 12, 467—470 (нем.)

Приведено подробное изложение предложенного авторами испытания указанных препаратов. Ю. В.

76198 Д. Исследование по вопросам получения жидкого экстракта «*Chamomillae*» (к вопросу о перколяции лекарственных материалов эфирными маслами). Хубер [Untersuchungen über die Herstellung von Extractum Chamomillae fluidum (Gleichzeitig ein Beitrag zur Frage der Perkolation von Drogen mit ätherischem Öl). Huber Kurt. Diss. Zürich, ETH, 1954, 152 s. Abb], Schweiz. Buch, 1954, **B54**, № 4, 155 (нем.)

76199 П. Производные салициловой кислоты. Симор, Банерджи, Овертон (Salicylic acid compounds. Seymour D. E., Banerjea P. R., Overton K. H.) [Herts Pharmaceuticals Ltd]. Англ. пат. 713178, 4.08.54 J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 1429 (англ.)]

Арильные эфиры 4,2,1-$NH_2 \cdot C_6H_3(OH)COOH$ (где арильная группа включает фенильное ядро с конденсированным циклом или имеет, по меньшей мере, одну замещающую группу, представляющую собой алкил, NO_2 или NH_2) получают восстановлением соответствующего арильного эфира 4,2,1-$NO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$. Напр., $2C_{10}H_7OH$, 4,2,1-$NO_2 \cdot C_6H_3OH \cdot COOH$ и $POCl_3$ при 120° в течение 4 час. образуют 2-нафтил-4-нитро-2-оксибензоат, т. пл. 189—190°; при восстановлении с помощью H_2 в $CH_3COOC_2H_5$ в присутствии PtO_2 или Zn-пыли и

NH_4Cl в кипящем р-ре водн. C_2H_5OH (1 : 1) получают нафтил-4-амино-2-оксибензоат, т. пл. 160—161°. Таким же способом были получены следующие соединения: *о*-, т. пл. 94°, *м*-, т. пл. 94—95°, и *п*-толил-4-нитро-2-оксибензоат, т. пл. 122°; *о*-, т. пл. 86—88°, *м*-, т. пл. 129—130° и *п*-толил-4-амино-2-оксибензоат, т. пл. 112°; *о*-, т. пл. 105—105,5°, *м*-, т. пл. 166,5—167° и *п*-нитрофенил-4-нитро-2-оксибензоат, т. пл. 154—154,5°; *о*-, т. пл. 161—161,5°, *м*-, т. пл. 157—157,5° и *п*-аминофенил-4-амино-2-оксибензоат, т. пл. 180,5—181°. Синтезированные соединения обнаружили in vitro туберкулостатич. активность. Л. М.

76200 П. Производные тригалоидметилсульфона (Trihalo-methyl sulphone derivatives) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Австрал. пат. 165371, 13.11.55

Производные трибром- или трихлорметилсульфона получают р-цией 1 моля тиогликолевой к-ты или ее соли общей ф-лы $RSCH_2COOH$ (R — углеводородный или гетероциклич. радикал, связанный через один из своих атомов C с атомом S указанной ф-лы и могущий быть замещ. галоидом, нитроациламино-, алкокси-, карбокси- и сульфогруппой) не менее чем с 5 молями гипобромита или гипохлорита в виде водн. р-ров, содержащих ионы гипобромита и гипохлорита. Ю. В.

76201 П. Новые производные четвертичных аммониевых солей и их получение. Барбер, Уин, Геймстер, Мейсон (Nouveaux dérivés d'ammonium quaternaire et leur préparation. Barber James H., Wien Ronald, Gaimster Kenneth, Mason Donald F. J.) [Soc. May & Baker Ltd]. Франц. пат. 1073411, 24.09.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 1, 35—36 (франц.)]

Соединения ф-лы X — $(CH_2)_4$ — X, где X может быть кислотным остатком, напр. галоидом, или метилэтиламино- и диэтиламиногруппой вводят в р-цию, соответственно, напр. с диэтиламином, или метиловым или этиловым эфиром к-ты. Для введения желаемого аниона в четвертичную соль используют обменную р-цию с соответствующей солью или же переводят через четвертичное основание. О. М.

76202 П. Диаминосоединения и способ их получения (Composés de diammonium et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1079998, 6.12.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 7, 438 (франц.)]

Дитретичные *бис*-аминоалкоксиалканы, отвечающие общей ф-ле $[R_2N(CH_2)_mO]_2{>}(CH_2)_n$ вводят в р-цию с 2 молями алкильного эфира галоидуксусной к-ты общей ф-лы $R''CH_2COOR'$, причем в указанных ф-лах R″ — атом галоида, который может быть заменен другим анионом, $N(R_2)$ — диалкиламин низкого мол. веса или пиперидин, метилпиперидин, пирролидин, метилпирролидин, морфолин или метилморфолин; R′ — алкил с низким мол. весом, *n* — 8—20, *m* — 2—4. Ю. В.

76203 П. Способ получения производных *п*-аминосалициловой кислоты, замещенных в аминогруппе и обладающих туберкулостатическим действием (Werkwijze ter bereiding van in de aminogroep desubstitueerde derivaten van p-aminosalicylzuur met teberculostatische werking) [Organon N. V.]. Голл. пат. 73962, 73963, 15.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **13**, № 28, 6570 (нем.)]

Реакцией хлоргидрата *п*-аминосалициловой к-ты с цианамидом в спирте получают *п*-гуаниламиносалициловую к-ту (**I**), т. пл. ~260°. Аналогично получают метиловый эфир **I**, т. пл. ~260°; нитрат эфира, т. пл. 230°. Из метилового эфира *п*-аминосалициловой к-ты и NH_4SCN получают метиловый эфир *п*-тиоуреидосалициловой к-ты, т. пл. 172°, который обработкой CH_3J превращают в метиловый эфир *п*-(S-метилизотиоуреидо)-салициловой к-ты, т. п. 132°. При обработке последнего NH_4OH получают **I**. Полученные в-ва пригодны в качестве средств для лечения туберкулеза. В. У.

76204 П. Способ получения солей 1,1-дизамещенных производных 3-аминопропана, содержащих сульфгидрильные группы. Эрхарт, Бестиан (Verfahren zur Herstellung Sulfhydrylgruppen enthaltender Salze von 1,1-disubstituierten 3-Aminopropanverbindungen. Ehrhart Gustav, Bestian Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 908137, 1.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3265—3266 (англ.)]

Меркаптобензимидазол-, меркаптобензоксазол- или меркаптобензтиазол-карбоновые к-ты обрабатывают соединениями общей ф-лы $R(R')CHCH_2CH_2R''$ (R — арил или гетероциклил, возможно замещ.; R′ — гетероциклил, возможно замещ.; R″—третичная аминогруппа) с образованием солей 1,1-дизамещ.-3-аминопропанов, содержащих SH-группу и обладающих химиотерапевтич. (в частности, противоаллергич.) свойствами. Смесь 48 вес. ч. 1-фенил-1-(пиридил-2-)-3-диметиламинопропана (**I**), 39 вес. ч. 2-меркаптобензоксазол-6-карбоновой к-ты (**II**), 20 вес. ч. воды и 60 объемн. ч. ацетона нагревают до почти полного растворения, горячий р-р фильтруют, прибавляют 150 вес. ч. ацетона и выделяют соль ф-лы (**III**), т. пл. 155—156° (из сп.). Аналогичные соли получены (указаны исходные компоненты и т-ра плавления соли): из 1-(*п*-хлорфенил)-1-(пиридил-2)-3-диметиламинопропана и **II**, т. пл. 164—165° (из 90%-ного ацетона); из 1-фенил-1-(тиазолил-2-)-3-диметиламинопропана и **II**, т. пл. 130—131° (из уксусного эфира + ацетон); из **I** и гидрата 2-меркаптобензимидазол-6-карбоновой к-ты, т. пл. 115—118°. В. У.

76205 П. Способ получения 2,4,6-трииод-3-оксифенилалкановых кислот. Арчер (Procédé de préparation d'acides 2,4,6-triiodo-3-hydroxy-phénylalcanoïques. Archer Sydney) [Sterling Drug Inc.]. Франц. пат. 1073073, 20.09.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 1, 35 (франц.)]

Указанные к-ты получают исчерпывающим иодированием *м*-оксифенилалкановых к-т избытком хлорида в кислотной среде. О. М.

76206 П. Антигистаминные соли (Antihistamine salts) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Англ. пат. 710327, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii 780 (англ.)]

Терапевтически ценные антигистаминные соли получают взаимодействием гентизиновой к-ты с N-(аминоалкил)-фентиазином, замещ. в аминогруппе. В качестве примера приведен гентизат N-(диэтиламиноэтил)-фентиазин, т. пл. 148—149°. О. М.

76207 П. Способ получения производных никотиновой кислоты. Кшикалла, Кирш, Планкенхорн (Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Nicotinsäure. Krzikalla Hans, Kirsch Alfred, Plankenhorn Erwin) [Badische Anilin & Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 883898, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11248 (нем.)]

Производные никотиновой к-ты, напр. ее пирролидид (**I**), т. кип. 166°/0,6 *мм*, получают нагреванием в течение 8 час. 123 ч. никотиновой к-ты (**II**) с 213 ч. пирролидина до 180°, спуская давление, достигающее 8—10 *атм*. **I** легко растворим в воде и спиртах, плохо растворим в эфире и углеводородах. Таким же образом получен α-метилпирролидид никотиновой к-ты; вместо последней могут быть применены ее галогениды или эфиры. Полученные в-ва действуют против коллапса и обладают аналептич. действием. Б. Д.

76208 П. Способ получения двузамещенных амидов никотиновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines neuen disubstituierten Nicotinsäureamids) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 296180, 1.04.54; 299257—299269, 16.08.54

[Chimie, 1954, 8, № 7, 186; Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2489—2490 (нем.)]

Двузамещенные амиды никотиновой к-ты (амид-**I**), обладающие спазмолитич. действием, в частности по пат. 296180, против спазм, вызванных гистамином, и являющиеся промежуточными продуктами для получения лекарственных в-в, общей ф-лы $C_5H_4NCON(R)CH(C_6H_5)$-$CH_2(C_6H_5)$ **II** (причем по пат. 296180 R может быть в отличие от значений, указанных в пат. 299257—299269, также и NH_2-группой; в остальных патентах R — аминоалкил, в котором атом N может входить в гетероциклич. кольца) получают взаимодействием никотиновой к-ты или ее эфиров, галоидангидридов, азидов или ангидридов, включая смешанные ангидриды с H_3PO_4 и H_2SO_4, напр. с аминами как таковыми или их N-металлпроизводными в присутствии основного конденсирующего в-ва (прокаленного Na_2CO_3, K_2CO_3 или самого амина) и, в данном случае, р-рителя или разбавителя (напр., бензола). Получены: [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(диметиламиноэтил)]-**I**, т. кип. 230—240°/0,1 *мм*, HCl-соль (из метилизобутилкетона), т. пл. 164—165°; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(диметиламинопропил)]-**I**, т. кип. 215—225°/0,05 *мм*, HCl-соль, т. пл. 70—80°; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(диэтиламинопропил)]-**I**, т. кип. 235—240°/0,15 *мм*, HCl-соль, т. пл. 50—70°; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(β-пирролидинэтил)]-**I**, т. кип. 245—250°, HCl-соль, т. пл. 188—190°; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(γ-пирролидинпропил)]-**I**, т. кип. 250—255°/0,08 *мм*, HCl-соль, т. пл. 127—130°; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(2′-пиперидинэтил)]-**I**, т. кип. 250—260°/0,08 *мм*; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(2-модфолинэтил)]-**I**, т. кип. 280—290°/0,08 *мм*. хлороплатинат, т. пл. 185—188° (разл.); [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N′-метил-N′-*н*-бутиламиноэтил)]-I; [N-1,2-дифенилэтил)-N-(N′-метил-N′-*н*-бутиламинопропил)]-**I**; [N-1,2-дифенилэтил)-N-N′-диизопропиламиноэтил)]-**I**; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(N′-диизопропиламинопропил)]-**I**; [N-(1,2-дифенилэтил)-N-(β **2,6**-диметилпиперидинэтил)]-**I**; [N-(1,2-дифенилэтил) N-(γ 2,6-диметилпиперидинпропил)]-**I**. Легко растворимы в разб. к-тах, мало растворимы в воде и петр. эфире; выходы 55—75%. Ю. В.

76209 П. Пиримидины (Pyrimidines) [Burroughs Wellcome and Co. (Aust.)]. Австрал. пат. 165125, 29.09.55

Патентуются соединения (и их соли с к-тами) общей ф-лы $RR'N = N - C(R^2) = C(C_6H_3R^3R^4) - C(NH_2) = N$, где R и R′ — низшие алкилы, содержащие 1—3 атома С, которые могут объединяться с образованием (при участии атома N) гетероциклич. радикала; R^2 — низший алкил, содержащий 1—3 атома С или аралкил; R^3 и R^4 — могут быть одинаковыми и разными и являются Н или атомами галоида. Ю. В.

76210 П. Способ получения новых простых и сложных эфиров моно- и диоксиалкил-2-меркаптобензимидазолов. Цельнер (Verfahren zur Herstellung von neuen Estern bzw. neuen Äthern von 2-Mercaptobenzimidazol-mono- oder-dialkylolen. Zellner Hugo) [Donau-Pharmazie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 928712, 10.06.55

Для получения указанных эфиров (в частности моно- и диоксиметил-2-меркаптобензимидазолов) алкилируют или ацилируют (напр., ангидридами или хлорангидридами к-т) ОН-группы указанных спиртов. Патентуемые соединения растворимы в жирах, обладают терапевтич. действием на центральную нервную систему и значительной активностью в отношении патогенных бактерий и грибков. Последняя повышается при увеличении кол-ва С-атомов в ацильном, соответственно, алкильном остатке. 52 *г* диоксиметил-2-меркаптобензимидазола (**I**) кипятят 5 час. с 112 *г* пропионовой к-ты в токе HCl и получают дипропоксиметил-2-меркаптобензимидазол, т. пл. 120—124° (разл.; из сп.). 105 *г* **I** нагревают 45 мин. с 110 *г* C_3H_7COONa и 474 *г* $(C_3H_7CO)_2O$, разбавляют 5 *л* воды и через 12 час. выделяют дибутират **I**, т. пл. 145—147° (из бзл.). К охлажд. р-ру 84 *г* **I** в 432 *г* 7,5%-ного NaOH постепенно прибавляют 104 *г* $(CH_3)_2SO_4$, не допуская повышения т-ры, и оставляют на 2 дня; получают диметиловый эфир **I**, т. пл. 142—144° (из бзл.). К р-ру 150 *г* меркаптобензимидазола в 2 *л* воды и 42 *г* NaOH при 40° прибавляют по каплям 79 *г* CH_3COCl и нагревают 1 час при 100°. Нейтр. реакционную массу обрабатывают 400 *мл* 30%-ного формалина; при неполном растворении через 2 часа прибавляют еще 100 *мл* формалина и оставляют на 12 час. Полученный ацетилмеркаптооксиметилбензимдазол растворяют в 1 *л* воды с 40 *г* NaOH и после метилирования 128 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и 40 *г* NaOH в 500 *мл* воды выделяют метоксиметилмеркаптобензимидазол, т. пл. 160° (разл.; из разб. сп.). М. К.

76211 П. Способ получения бромбутилата скополамина. Бёрингер, Бёрингер, Либрехт, Либрехт (Process for the production of scopolaminebromobutylate. Boehringer A., Boehringer E., Liebrecht J., Liebrecht I.), [Boehringer Sohn C. H.]. Англ. пат. 708370, 5.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii650 (англ.)]

Брон-*н*-бутилат скополамина (т. пл. 142—144°) $[\alpha]^{20}D$ —20,5°, —20,8° (*c* = 3, в воде) получают с выходом ~65% при нагревании основания скополамина с избытком бромистого *н*-бутила в CH_3CN 160 час. при 65° или с выходом 70% при стоянии 6 месяцев при 20°. При гидрировании бутенобромида скополамина получают бромгидрат скополамина. В. У.

76212 П. Производные гиосцина (Hyoscine derivatives) [Drug Houses of Aust. Ltd]. Австрал. пат. 161262, 3.03.55

Патентуются в-ва общей ф-лы (**I**) (R — остаток углеводорода с ⩽9 атомами С; HX — к-та, образующая с органич. основанием соль) и применение их в форме таблеток, пилюль, капсулей и пр., а также стерильных р-ров в закрытых ампулах или вагинальных свечей, и способ получения этих веществ. В. У.

```
   CH———CH———CH2
  /     |     |
 O     NCH3   CH—O—C—CHC6H5      ]
  \     |     |    ||  |         ] HX
   CH———CH———CH2   O   CH2—OCOR  ]   I
```

76213 П. Производные тиазолия. Иосида, Уноки (Thiazolium derivatives. Yoshida Shigeru, Unoki Jun) [Sankyo Co.]. Япон. пат. 5185, 9.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7005 (англ.)]

Обрабатывают 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-4-метил-5-(2-ацетоксиэтил)-4-тиазолин-2-тион (10 *г* в 200 *мл* воды) в течение 0,5—1 час при 25—35% 10 *г* 30%-ной H_2O_2 и 0,0005—0,001 *г* $FeSO_4$. Продукт р-ции фильтруют с углем, концентрируют фильтрат в вакууме и получают 10 *г* О-ацетилвитамина $B_1 \cdot 0{,}5H_2SO_4$, т. пл. 195° (из сп.); с $BaCl_2$ дает хлоргидрат О-ацетилвитамина B_1, т. пл. 219—220°. Аналогично получают О-бензоил витамин $B_1 \cdot 0{,}5H_2SO_4$, т. пл. 208°, хлоргидрат, т. пл. 226—227°. Б. М.

76214 П. Получение концентратов витамина Е. Сандерман (Production of vitamin E concentrates. Sandermann W.), Англ. пат. 708154, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii780 — ii781 (англ.)]

Жирные к-ты, полученные омылением жиров и масел, содержащих витамин Е (**I**) (масла из проростков пшеницы, кукурузы, из семян хлопка, бобов сои, льна, подсолнечника или орехов), в мягких условиях, т. е. со щелочью низкой крепости в течение 30 мин. при < 100°, перегоняют с паром при 170—260° (200°). Получают концентрат, содержащий **I** (частично в виде эфира жирных к-т), который может быть использован сам по себе или после очистки (омылением и перегонкой в вакууме) в качестве добавки к корму для скота или в ветеринарной медицине для предотвращения яловости. Для кормовых целей его смешивают с питательными солями, кле-

вером, рыбной мукой или с другими витаминами. Напр., 500 *г* масла проростков пшеницы (0,15% **I**) омыляют, жирную к-ту отделяют, промывают, сушат и перегоняют с паром при 2 *мм* рт. ст. Получают остаток, содержащий 1,2% **I**, который после смешения с 9 ч. клевера можно использовать в качестве добавки к корму для скота или спрессовать в таблетки. Л. М.

76215 П. Способ получения изомера эстрона (Verfahren zur Herstellung eines Oestron-Isomeren) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 288314 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 11, 7607 (англ.)]

Изомер эстрона, т. пл. 230—232° (из метанола), получают из 1-оксо-2-метил-2-метоксикарбонил-7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена (**I**), т. пл. 87—89°, путем следующего ряда превращений: 15 *г* **I** 15 *мл* $BrCH_2COOCH_3$, 45 *г* Zn и 1,5 *г* J в 250 *мл* C_6H_6 и 250 *мл* эф. нагревают 18 час. при 60—70°, охлаждают, прибавляют разб. охлажд. уксусную к-ту, отделяют органич. слой, промывают его сначала разб. NH_4OH для удаления окраски, затем водой, выпаривают органич. р-ритель и получают 7-метиловый эфир диметил-1-оксимаррианолата, т. пл. 86—87° (из метанола), 16 *г* которого кипятят 45 мин. с 16 *г* $POCl_3$ и 160 *мл* пиридина, охлаждают, выливают на лед, подкисляют избытком HCl, р-р образовавшегося осадка в эф. промывают р-ром HCl и водой, сушат и концентрируют, получая маслянистый ненасыщ. метиловый эфир диметил-7-метилмаррианолата, р-р 13,7 *г* последнего в 500 *мл* лед. уксусной к-ты гидрируют при 40° в присутствии Pd-катализатора, маслянистый продукт нагревают с 0,1 н. сп. р-ром KOH и кристаллизуют по фракциям из ацетона, получая 2 изомерных полуэфира: **IIа**, т. пл. 132—134,5°, и **IIб**, т. пл. 173—175°; суспензию 1 *г* **IIа** в 10 *мл* бензола смешивают с 1 *мл* $(COCl)_2$ и оставляют на ночь при 20°, выпаривают для удаления р-рителя и получают хлорангидрид **IIа**-к-ты, который превращают в диазокетон желтого цвета с помощью CH_2N_2 при 0° в среде бензола; полученный диазокетон кипятят в метаноле с 2 *г* свежеприготовленного и высушенного Ag_2O до прекращения выделения N_2; продукт, полученный из профильтрованного метанольного р-ра, омыляют при 160—170° смесью 10 *мл* сп., 1 *мл* воды и 3 *г* KOH, выпаривают р-ритель, водн. р-р полученной K-соли промывают эф. и подкисляют для выделения метилового эфира 7-метилгомомаррианолевой к-ты, т. пл. 201—203° (из метанола); смесь 0,5 *г* полученного эфира и 0,5 *г* $PbCO_3$ нагревают до начала р-ции и перегоняют в высоком вакууме; метанольный р-р дистиллата обесцвечивают животным углем и, после удаления р-рителя, получают метилэстрон, т. пл. 146—147°, 0,5 *г* которого нагревают в смеси с 0,5 *г* HCl-пиридина при 180° в течение 4 час., охлаждают, обрабатывают HCl и эф., экстрагируют водн. р-ром KOH, подкислением экстракта осаждают патентуемый изомер эстрона, бензоат которого плавится при 134—136°. Ю. В.

76216 П. 11 α-Окси-17α-прогестерон. Меррей, Питерсон (11α-hydroxy-17α-progesterone. Murray Herbert C., Peterson Durey H.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 508650, 28.12.54

11α-Окси-17α-прогестерон получают, подвергая 16-дегидропрогестерон действию культуры грибков *Rhizopus*, в частности *Rhizopus nigricans*, или же с окислительными ферментами, полученными с ними. Контактирование также может производиться варьированием применения грибков в питательной среде. О. М.

76217 П. Способ избирательного окисления 17β-оксигруппы в 6 β-окситестостероне. Эпстейн, Ли (Process for selective oxydation of 17β-hydroxy group of 6β-hydroxytestosterone. Eppstein Samuel H., Leigh Hazel Marian) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2697715, 21.12.54

Окисляют 17 β-оксигруппу в 6 β-окситестостероне, не затрагивая 6 β-оксигруппы и двойной связи, находящейся в положении 4, при помощи хромовой к-ты при т-ре ниже 15° и отделяют полученный 6 β-окси-4-андростен-3,17-дион. О. М.

76218 П. Способ получения пенициллина. Кристенсен (Process for the production of penicillin. Christensen Henry Marinus). Пат. США 2698274, 28.12.54

При получении пенициллина глубинным методом с помощью культуры *Penicillium chrysogenum* предлагается вводить в питательную среду тонкоизмельченные железы животных, включая желудок, кишечную часть пищеварительного тракта, поджелудочную железу. Приложена кривая, показывающая резкий подъем накопления пенициллина по сравнению с прибавлением кукурузного экстракта. О. М.

76219 П. Способ получения солей пенициллина. Анслоу (Verfahren zur Herstellung von Penicillinsalzen. Anslow Winston Kennay) [Glaxo Lab. Ltd.]. Пат. ФРГ 916207, 2.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 12, 518 (нем.)]

Соли пенициллина (**I**) с некоторыми третичными органич. основаниями (**II**) можно получить обработкой в подходящем органич. р-рителе солью подходящего **II** и подходящей органич. к-ты. Требуемая соль **I** выделяется, иногда очень быстро, в практически чистом виде; ее еще можно очистить промыванием или перекристаллизацией; **II** представляет собой соединение ф-лы $NR'R''R'''$, где R', R'' и R''' — алкил или алкилен, содержащие не больше 4 атомов C; или R' и R'' являются частью гетероциклич. кольца, причем кольцо вместе с алкильным заместителем содержит $\leqslant 8$ атомов C. В качестве подходящей органич. к-ты берут алифатич. или замещ. алифатич. к-ту, содержащую $\leqslant 8$ атомов C в прямой цепи. Л. М.

76220 П. Способ получения трудно растворимой в воде кристаллической соли пенициллина. Хильтман, Бауэр (Verfahren zur Herstellung eines in Wasser schwer löslichen Kristallisherten Penicillinsalzes. Hiltmann Rudolf, Bauer Klaus) [Farbenfabriken Bayer O.-G.]. Пат. ФРГ 916950, 23.08.54 [Chem. Zbl, 1954, **126**, № 12, 2731 (нем.)]

Указанную соль (т. пл. 146°), обладающую продолжительным действием, получают взаимодействием пенициллина (**I**) или его соли (соль — **I** G) с фталимид-N-этилизотномочевиной или ее солями (напр., фталимид-N-этилизотиуронийбромидом, т. пл. 240—242°). Способ может служить также для выделения **I** из его растворов. Ю. В.

76221 П. Способ получения антибиотиков. Брокман, Реннеберг (Verfahren zur Gewinnung von antibiotischen Wirkstoffen. Brockmann Hans, Renneberg Karl-Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 918162, 20.09.54 [Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 12, 517—518 (нем.)]

Адсорбционным методом разделены новые антибиотики, выделенные после ферментации на культуральной среде *Streptomyces collinus* n. sp. путем экстракции из отделенного мицелия. Рубромицин (**I**) кристаллизуется из метанола или уксусного эфира в виде тонких палкообразных кристаллов, сине-фиолетового цвета под микроскопом и красного при макроскопич. осмотре; **I** и второй антибиотик — коллиномицин (**II**) разлагаются при 215°. **I** не содержит N, отличаясь в этом отношении от родомицина. **II** также не содержит N, но в отличие от **I** имеет значительное кол-во метоксильных групп. Приведена таблица активности **I** против *Bact. coli, B. typhi*, стафилококков, стрептококков и др. Л. М.

76222 П. Антибиотик и способ его получения (Antibiotic and a process for the production thereof) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Англ. пат. 719878, 8.12.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7199—7200 (англ.)]

Антибиотик P. A. 86 (**I**) с сильным фунгицидным действием получают ферментацией в культуральной жидко-

сти из соевых бобов разновидности *Streptomyces Rimosus*. После продувания воздуха в течение 4 дней культуральную жидкость осветляют, устанавливают pH 7,8; 25 *л* такой жидкости экстрагируют два раза по 8 *л* бутанола. Экстракт, содержащий воду, упаривают, удаляя воду до 2 *л*, и, после вымораживания в течение ночи, получают 4,65 *г* сырого **I**. Фильтрат концентрируют до 550 *мл* и получают дополнительно 1,7 *г* **I**. Сырой **I** растворяют в 1000 *мл* горячего метанола, прибавляют 300 *мл* воды. Смесь выпаривают при нагревании до 175 *мл*, вымораживают и получают 900 *мг* чистого **I**, который можно перекристаллизовать из 50%-ного ацетона (мелкие пластинки). **I** оптически неактивен и разлагается при 230—250°. Анализ: C — 60,3%, H — 8,30%, N — 3,41%, O — 27,99%, не содержит P, S или галоида. Ю. В.

76223 П. Продукт перегруппировки микомицина. Селмер (Rearrangement products of mycomycin. Celmer Walter D.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2703328, 1.03.55

Для получения активного препарата микомицин обрабатывают при 15—30° водн. р-ром щелочи. А. Б.

76224 П. Способ получения лекарственных препаратов. Шапс (Process for the preparation of a medicament. Schaaps E.). Англ. пат. 689533, 1.04.53

Зеленые части американского красного кедра или других растений, напр. иглы сосны, ветви можжевельника или рододендрона заливают высокопроцентным этиловым или другими спиртами, прибавляют растительное масло (напр., из семян мака, репы, оливковое или арахисовое) в кол-ве, достаточном для появления капель, после чего прибавляют большее кол-во (образование двух слоев) и настаивают при частом взбалтывании продолжительное время. Слой зеленого масла, содержащий активные в-ва, отделяют от спирта и удаляют растительные остатки и небольшое кол-во воды. Вариант способа: спирты заменяют алифатич. р-рителем, напр. эф., хлф. или углеводородом, после отделения слоя р-ритель удаляют отгонкой. Маслянистый слой можно очищать промывкой водой, р-ром NaCl или разб. к-т, напр. борной, салициловой, HCl или CH_3COOH, и окончательной промывкой спиртом. Ю. В.

76225 П. Хлоралгидрат в желатиновых капсулах (Gelatine capsules containing chloral hydrate) [Fellows Medical Manufacturing Co., Inc.]. Англ. пат. 709283, 19.05.54

Для получения указанного препарата сухой хлоралгидрат (**I**) растворяют в жире животного или растительного происхождения. Жиром может быть любой глицерид жирной к-ты, нерастворимый в воде, или их смеси, особенно жидкие при 40—50°. В примерах указаны масло земляного ореха, сезамовое, хлопковое, миндальное, подсолнечное, оливковое, кукурузное, топленое свиное сало и куриный жир. Масло может содержать до 10% лецитина и 100 *г* **I** в 100—250 *мл* фиксированного жира. Предпочтительно растворять **I** в жире, нагретом до 40—50°, с расчетом на содержание 1 ч. **I** в 2 ч. конечного р-ра. Лецитин может присутствовать в жире в качестве природного продукта или быть добавлен в нужной концентрации. Ю. В.

76226 П. Получение антибактериальных составов. Вермелен, Ледрю (Preparation of antibacterial composition of matter. Vermeulen M., Ledrut J. H. T.). Англ. пат. 692060, 27.05.53

Патентуются противобруцеллезные составы, состоящие из одной гидрофильной и одной липофильной компоненты, задерживающих рост *Brucella* как в гидрофильной, так и в липофильной среде. В качестве гидрофильной компоненты применяют антибиотики, напр, ауреомицин, стрептомицин, хлоромицетин или патулин; сульфамидные препараты, напр. сульфадиазин или *n*-фенилсульфаниламид, а также гидрохинон, α-нафтохинон или 3-метил-α-нафтохинон; типичными липофильными компонентами являются хлор-, бром-, нитро- или ацилпроизводные гидрохинона, 2-бром-, 2-хлор-, 2,5-дибром-, 2,5-дихлорпроизводные хинацетофенона, тиосемикарбазоны (**I**) патулина, семикарбазоны патулина, 1-халконов общей ф-лы $RCH = CR''C(=NNHCSNH_2)R'$ (R — арил, замещ. или незамещ.; R′ — алкил, замещ. или незамещ.; R″ — H или алкил, замещ. или незамещ.). В примерах указаны **I** бензальацетона (**II**), **I** 6-окси-3-метил-**II**, **I** салицилацетона, **I** 4-ацетамино-**II**, и **I** 3-нитро-**II**. Можно добавлять в-ва, усиливающие рост *Lactobacillus*, напр. галактозу, лактозу, глюкозу или стабилизированные культуры *Lactobacilli*, особенно в случае применения в вагинальных свечах и в суппозиториях. Приведены примеры: вагинальных свечей, содержащих гидрохинон и 2-бромгидрохинон, лактозу, галактозу, глюкозу или стабилизированную культуру *Lactobacillus*, полиэтиленоксид, как таковой или с добавлением **I** и семикарбазона патулина, а также крахмала, парафина, глицерина и желатина; мазей на основе загущенного керосина, жидкого парафина, ланолина, эмульгаторов и воды. Пероральные препараты содержат активные компоненты, галактозу или лактозу, или фосфатный буфер; таблетки содержат в качестве носителя стеарат Mg. Составы могут применяться для лечения человека и животных перорально, ректально, вагинально и для инъекций. Водн. эмульсии минер. и растительных масел применяют также в хлевах, конюшнях и пр. **I** патулина описан в англ. пат. 679391. **I** халконов получают взаимодействием тиосемикарбазида с халконом. Ю. В.

76227 П. Противоглистные композиции (Anthelmintic compositions) [Salsbury's Lab. Dr.]. Англ. пат. 711563, 7.07.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii780 (англ.)]

В состав противоглистных композиций (**I**) для животных входит соединение 4-валентного Sn, в котором две валентности связаны с незамещ. или замещ. алкильной, арильной или аралкильной группами, другие же 2 валентности связаны с электроотрицательными группами; Sn-соединение находится в мономерной, полимерной или комплексной форме. Кроме того, в состав **I** входит подводящее в-во, не вода. Особенно активным оказался дихлорид ди-*н*-бутилолова, $(C_4H_9)_2SnO \cdot Sn(C_4H_9)_2 \cdot Cl_2$. Приведены таблицы капсуль и лекарственных препаратов, вводимых с кормом, для применения против *Raillietina cesticullus* и *Ascaridia galli*, с указанием степени эффективности препарата. Л. М.

76228 П. Способ получения препаратов окситоцинного действия (Werkwijze ter bereiding van oxytocisch werkzame preparaten) [N. V. Amsterdamsche Chininefabriek]. Голл. пат. 74485, 15.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14132 (англ.)]

Для указанных целей применяют 3-(1-метилпиперидил)-индол (**I**) в виде хлоргидрата или малеината в водн. р-ре, не содержащем пирогенных в-в, или же в таблетированном виде в смеси с лактозой, крахмалом и т. п.; **I** проявляет 20% активности эргометрина при испытании на матке. О. М.

76229 П. Лекарственная форма рентгеноконтрастных средств и способ ее получения. Леб, Мунтеан, Лидль, Шауэнштейн, Гагер (Geformte Röntgenkontrastmittel und Verfahren zu deren Herstellung. Leb Anton, Muntean Eugen, Lidl Hans, Schauenstein Erwin, Gager Romuald) [Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 914542, 5.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 646 (нем.)]

Формованные рентгеноконтрастные средства, состоящие из порошкообразных не растворимых в воде неорганич. или твердых органич., по преимуществу невсасывающихся в-в, покрывают слоем и (или) пропитывают жиром или белком. Их перерабатывают в драже, капсули, пилюли. Белковые покрытия делают нераствори-

мыми нагреванием или обработкой формальдегидом. Жиры применяют с т. пл. > 37—40°. Средства эти распадаются в желудочном или кишечном соке и служат для диагностич. целей. О. М.

76230 П. Лекарственные препараты, содержащие ионообменные смолы. Термон (Therapeutic preparations containing ion-exchange resins. Thurmon F. M.) [Röhm & Haas Co.]. Англ. пат. 711886, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i254 (англ.)]

Предлагается композиция для наружного применения (для поддержания pH поверхности тела в норме), состоящая из дисперсии тонкоизмельченной карбоксильной ионообменной смолы (частицы должны проходить через сито № 100) с pH 3—5,5 (в 0,15 н. р-ре NaCl) в гидрофильной основе (мазь или желатиновая паста) в конц-ии 5—35 (10—25) %. К композиции может быть прибавлено лекарственное в-во для специфич. действия, как то: местный анестетик, антибиотик и др. Напр., композиция для лечения кожных грибковых заболеваний состоит из 75 ч. мазевой основы (цетилового алкоголя 18, полигликолевого воска 10, глицерина 10, октилфеноксиполиэтоксиэтанолового эмульгатора 4 и воды 48), к которой прибавлено 2 ч. ундециленовой к-ты, 3 ч. Zn-соли смолы, приготовленной из $(:CHCOOH)_2$, стирола и дивинилбензола, и 20 ч. смолы (Н-форма), полученной из акриловой к-ты и дивинилбензола. О. М.

76231 П. Терапевтические препараты, содержащие ионообменные смолы (Therapeutic preparations containing ion-exchange resins) [Rohm & Haas Co.]. Англ. пат. 714473, 25.08.54

В состав терапевтич. препаратов входят тонко диспергированные (*а*) сульфированные катионообменные смолы в их Н-форме (фенолформальдегидные конденсаты с метиленовыми сульфогруппами, сополимеры стирола, с сетчатой структурой молекул, с дивинилбензолом, содержащие сульфогруппы и углеродистые цеолиты); (*б*) четвертичные аммониевые анионообменные смолы в их основной форме (соединения ф-лы $(R^1)(R^2)N(R^3)(R^4)—R^5$ (R^5 — OH или анион слабой к-ты, напр. угольной, борной или ион HCO_3, R^4 — цепь сополимера, связанная с N, R^1, R^2 и R^3 — алкил или арил, содержащий ≤7 атомов C, или оксиалкил, содержащий 2—3 атома C); (*в*) карбоксильные катионообменные смолы в их Н-форме (сополимеры малеинового ангидрида и стирола, образующиеся в присутствии полиненасыщ. соединений, напр. ди- и тривинилбензола, этилендиакрилата, диаллилмалеата, фумарата или итаконата; или сополимеры акриловой или метакриловой к-ты с указанными полиненасыщ. соединениями; некоторые из COOH можно использовать для присоединения солеобразующих в-в, обладающих терапевтич. свойствами, напр. Zn, Cu, Pb или азотистых оснований, напр. местных анестетиков) и (*г*) аминоанионообменных смол в их основной форме (конденсаты диоксифенилметана или диоксифенилсульфона с CH_2O и полиэтиленполиаминами, напр. триэтилентетрамином или тетраэтиленпентамином, CH_2O-полиаминов мочевины или меламина и *м*-фенилендиамин — CH_2O смолы). Применяют стехиометрич. эквиваленты *а* и *б*, а также *в* и *г*. Отношения $а + б/в + г$ колеблются в пределах от 2 : 1 до 1 : 5. Смолы примешивают к порошкам (**I**), мылам (**II**), пастам (**III**) и мазям (**IV**). **I** могут содержать тальк, глину, крахмал, стеараты Zn и Mg или их комбинации, увлажняющие (напр., глицерин) или смачивающие в-ва, **II**, **III** и **IV** можно приготовлять с глицерином, водн. р-рами одного или более загустителей, напр. траганта, смолы карайа, смолы семян айвы, ирландского мха, альгинатов, пектина, эфиров целлюлозы и полиэтиленгликолей, эмульгированными маслами и восками, напр. спермацетом, цетиловым спиртом, ланолином, петролатумом, стеариновой к-той и гелями бетонита. В качестве эмульгаторов рекомендованы этаноламиновые мыла, монолаураты глицерина и гликоля, сульфаты, сульфонаты и неионизирующиеся диспергаторы. Указаны добавки 2-этоксиэтанола, спирта, консервирующих в-в и отдушек. Ю. В.

76232 П. Способ разложения декстрана (Tapa hajoittaa dekstraania) [Dextran Ltd]. Фин. пат. 27396, 10.12.54

Для использования в терапевтич. жидких препаратах декстрана с меньшим мол. весом весь процесс распада или большая часть его выполняется методом нагревания декстрана в неокисляющихся условиях. М. Т.

76233 П. Антибиотические лекарственные препараты, содержащие в качестве носителя диэфиры полиэтиленгликоля. Джефрис (Antibiotic pharmaceutical preparation containing polyethylene glycol diester as vehicle. Jeffries Sampson F.) [Allied Lab., Inc.]. Пат. США 2713019, 12.07.55

В качестве основы для мазей, содержащих антибиотики, предложено применение диэфиров полиэтиленгликоля с мол. в. 200—600 с алифатич. к-тами, содержащими 12—18 атомов C, причем могут добавляться другие в-ва, напр. глицерид стеариновой к-ты. Преимущества таких носителей, сравнительно с обычно применяемыми жировыми основами, заключается в лучшей сохраняемости таких антибиотиков как бацитрацин (**I**), полимиксин (**II**) и пенициллин G, и в их способности значительно быстрее диффундировать в рекомендуемом носителе. Напр., 24 *г* дистеарата полиэтиленгликоля (мол. в. 400), 24 *г* дилаурата того же полиэтиленгликоля и 12 *г* глицерида стеариновой к-ты (Glycowax S932) нагревают до плавления, охлаждают при непрерывном размешивании до 20°, прибавляют 600 000 ед. **II** и 30 000 ед **I** и растирают до однородной консистенции. Можно добавлять другие безводн. носители, сохраняя нужную консистенцию изменением соотношений носителей, а также местноанестезирующие в-ва. Действие препаратов успешно проверено на лечении ран (у кроликов), зараженных *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* или одновременно той и другой инфекцией. Ю. В.

См. также: Орган. синтет. лек. в-ва 74898, 74900, 74909, 74910, 74911, 74926, 74936, 74937, 74945, 74949, 74960, 74964; 22612Бх, 22614Бх, 22616Бх, 22617Бх, 22626Бх, 22629Бх, 22639Бх, 22644Бх, 22645Бх, 22646Бх, 22651Бх, 22658Бх, 22659Бх, 22664Бх, 22683Бх, 22708Бх, 22710Бх, 22718Бх, 22721Бх, 22765Бх, 22767Бх. Алкалоиды 75055—75058, 75060, 75063—75067; 22215Бх, 22636Бх, 22637Бх, 22640Бх, 22679Бх. Глюкозиды 75052, 75053, 75406; 22692Бх. Витамины 75050, 75069, 75404; 21751Бх, 21883Бх, 21904Бх. Гормоны 75015, 75046, 75047; 21752Бх, 21796Бх, 21963Бх, 21964Бх, 22444Бх, 22620Бх, 22627Бх, 22628Бх, 22641Бх. Антибиотики 22091Бх, 22093—22095Бх, 22110—22111Бх, 22117Бх, 22118Бх, 22170Бх, 22171Бх, 22726Бх. Лекарств. формы 75076; 22219Бх, 22621Бх, 22625Бх, 22630Бх, 22635Бх, 22647Бх. Методы анализа 75392; 21725Бх, 21728—21732Бх, 22106Бх. Фармацевтич. журналы 74023.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

76234. Сенсибилизирующее действие фотографических желатин и его измерение. Кубал, Вацек, Бенеш (Sensibilační účinek fotografických želatin a jeho měření. Kubal Josef, Vacek Karel, Beneš Jaroslav), Chem. listy, 1955, 49, № 7, 991—995 (чеш.)

Авторы заменяют физ.-хим. методами существующий до сих пор длительный и ненадежный фотографич. способ определения содержания малых кол-в активных в-в в желатине, ускорителей (**I**) и активаторов (**II**). На основании изменения pH р-ров четырех образцов желатин (A — DGF 7068, B — русский (без обозначения),

C — Свит 7581, D — SPC 29) с увеличением конц-ии желатины, измерения их окислительно-восстановительного потенциала и изменения pH эмульсий в зависимости от времени первого созревания (от 0 до 30 мин.) можно судить о присутствии и влиянии **I**. При втором созревании были исследованы изменение светочувствительности и вуали эмульсии. pH эмульсий из желатин B и D, pH которых линейно возрастает с конц-ией их р-ров, на протяжении первого созревания увеличивается, между тем как pH эмульсий из A и C, pH которых не изменяется с увеличением конц-ии желатины, уменьшается. При втором созревании значения pH эмульсий мало изменяются. Далее полярографически установлена поверхностная активность **II** путем измерения понижения кислородного максимума образцов желатины (Трусов В. В., Завод. лаб., 1947, 303). Разность высот стандартных и пониженных максимумов является мерой адсорбционной способности желатины (вычислена в процентах). У желатин с повышенной адсорбционной способностью установлен сдвиг падения интенсивности диффузионного тока после максимума к более положительным значениям погенциала капельного электрода. Полярографич. результат был подтвержден аналогичным поведением синтетич. активатора *n*-диметиламиностирилбензтиазола (2). Активные желатины имеют пониженный окислительно-восстановительный потенциал и по ходу процесса изготовления эмульсий их pH возрастает. Чем больше снижение кислородного максимума желатины, тем выше светочувствительность получаемой эмульсии. Jiří Vaněček

76235. Исследование поддержания постоянства состава подслойной ванны в непрерывном процессе подслаивания основы кинофотопленок. К и р и л л о в Н. И., Ф е л ь д ш е р о в Е. М., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 750—755

Проведено теоретич. и эксперим. исследование процесса подслаивания основы фотопленок в отношении поддержания постоянства состава подслойной ванны с точки зрения теории непрерывных процессов. Выведены ур-ния и теоретич. кривые изменения конц-ии компонентов подслоя в рабочем р-ре в зависимости от кол-ва обработанной основы фотопленки. Приведены результаты эксперим. исследования процесса нанесения обычного кислого подслоя с метанолом, ацетонов и фталевой к-той на основу на спец. лабор. установке, подтверждающие теоретич. расчеты. Описаны применявшиеся методы контроля процесса: определения содержания ацетона, кислотности и электропроводности. Приведен ряд выводов, представляющих теоретич. и практич. интерес: установившееся состояние в системе достигается после добавления в кювету пополняющего р-ра в кол-ве трехкратного объема рабочего р-ра в кювете; установившийся состав рабочего р-ра значительно отличается от состава применяемого пополняющего р-ра; повторное использование перетекающего избытка подслоя не должно применяться без анализа и изменения состава возвращаемого избытка; применявшийся метод определения электропроводности р-ра непосредственно в кювете характеризует постоянство состава и свойств подслойной ванны и рекомендуется для практич. применения. К. М.

76236. Свойства проявляющих веществ. V. Аминофенилфенолы. Реакция автосочетания. Х е н н (Properties of developing agents. V. Aminophenylphenols. An autocoupling reaction. H e n n R. W.), Photogr. Sci. and Techn., 1953, **191**, № 4, 149—150 (англ.)

Установлена относительная фотографич. проявляющая активность аминофенолов при pH 10,0: *n*-аминофенол 1,0; *o*-аминофенол 0,055; 2-оксидифениламин 0,27; 3-оксидифениламин не проявляет; 4-амино-2-фенилфенол 0,47; 2-амино-6-фенилфенол 0,60; 2-амино-4-хлор-6-фенилфенол 0,57. 2-Амино-6-фенилфенол дает интенсивное желто-оранжевое изображение наряду с серебряным изображением, по-видимому, вследствие образования аминофеноксазинового красителя. Конц-ия сульфита в проявителе не влияет на эту р-цию. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 52354. А. Р.

76237. О роли диффузии при химико-фотографической обработке пленки. Б л ю м б е р г И. Б., Н о в а ц к а я Т. А., О б о л ь я н и н о в а Н. А., Успехи науч. фотографии, 1955, 4, 190—201

Процессы химико-фотографич. обработки пленки идут по смешанной кинетике, которая вследствие высоких градиентов конц-ий диффундирующих в-в более близка к диффузионной, чем к хим. При утолщении эмульсионного слоя, увеличении диффузионной части пограничного слоя и ускорении хим. стадии процесса кинетика приближается к чисто диффузионной. Диффузионные явления определяют скорость процесса и его характер и приводят к различным фотографич., технологич. и механич. дефектам, которые можно устранить изменением гидромеханич. режима обработки. Для ускорения процесса применяется общая турбуляция. Для наиболее равномерного проявления применяется местная турбуляция, разрушающая весь пограничный слой. При проявлении слоя по кинетике, близкой к диффузионной, характеристич. кривая выражает сложную зависимость плотности от логарифма экспозиции и условий проявления, при этом в изображении искажается распределение яркостей в объекте. Проявление всех участков слоя в проявителе одинакового состава возможно лишь в случае применения очень медленно работающих проявителей; при обработке толстых эмульсионных слоев может быть достигнуто лишь приближение к такой точной обработке применением р-ров с максим. общей буферностью. Т. Т.

76238. Некоторые расчеты процессов химико-фотографической обработки кинопленки. Б л ю м б е р г И. Б., Н о в а ц к а я Т. А., Успехи науч. фотографии, 1955, 4, 263—268

Приводятся результаты работы в области усовершенствования расчетных ф-л для процессов химико-фотографич. обработки кинопленки. Изложена методика расчета системы, работающей в установившемся режиме, и приведено ур-ние баланса системы $bc \pm \tilde{\alpha} = bk$, где b — кол-во пополнителя в *л*, поступающего в систему в 1 час; $\tilde{\alpha}$ — кол-во образовавшегося или израсходованного в-ва в час; c — конц-ия в-ва в пополнителе; K — установившаяся конц-ия в-ва в р-ре в *г/л*. Приведены примеры использования ур-ния для определения скорости подачи пополнителя в систему и нахождения состава пополнителя. Показано, что при помощи приведенных ф-л можно достаточно точно определить стехиометрич. соотношения в-в, участвующих в р-ции проявления, а также установить долю проявляющего в-ва, окисляемую кислородом воздуха. Отмечено, что данное ур-ние можно использовать для расчетов установившегося состояния различных систем. Т. Т.

76239. Исследование отношений между величинами светочувствительности и контрастности фотографических слоев. Ш е б е р с т о в В. И., Успехи науч. фотографии, 1955, **4**, 44—53

Исследованы функциональные зависимости $S = f(g)$ и $S = f_1(\gamma)$ при трех критериях светочувствительности (S): 1) точка инерции (i); 2) плотность 0,85 над плотностью вуали (D_0) и 3) плотность 0,2 над D_0. Приведены ур-ния для определения $S_{i\,(b)}$ (без вычитания вуали), S_i, S_d и таблица коэфф. перехода от S_i к S при заданных значениях γ и D_0. Приведены в общем виде ф-лы определения S и S_i, справедливые для любого положения общей точки пересечения (ОТП) продолжений прямолинейных участков характеристич. кривых при различной продолжительности проявления ($t_{пр}$). При исследовании различных фотослоев найдено, что большинство из них

для большого интервала $t_{пр}$ (1—8 или 2—16 мин.) имеет ОТП, которая лежит ниже оси абсцисс. При большей $t_{пр}$ (большая D_0) ОТП отсутствует. Показано, что при возрастании γ до некоторой величины скорость возрастания S_d увеличивается, а затем уменьшается и приведена таблица значений γ в точке перегиба кривых S_d, γ. В большинстве случаев $(S_d)_{макс}$ достигается при достижении $\gamma_{макс}$; исключение представляют фотобумаги, у которых $(S_d)_{макс}$ достигается часто после достижения $\gamma_{макс}$. Так как S_d с изменением γ изменяется значительно больше, чем S_i, подчеркивается необходимость проведения сравнений светочувствительности по S_d при $\gamma = \text{const}$. При определении S для прямолинейного участка характеристич. кривой рекомендуется способ определения S_i при $D_0 = 0$ и $\gamma = \text{const}$, так как эта величина характеризует относительную S слоя и вместе с тем пригодна для любого экспонометрич. расчета, будучи связана с S_d ф-лой $S_d = S_i \cdot 10^{-d/\gamma}$. Т. Т.

76240. О сенситометрическом контроле процесса химико-фотографической обработки многослойных цветных пленок. Гороховский Ю. Н., Успехи науч. фотографии, 1955, **4**, 295—305

Описана методика сенситометрирования многослойных цветных пленок и отмечены ее особенности в сравнении с методикой сенситометрич. испытания черно-белых пленок. Рекомендованы изменения стандартного сенситометра ФСР-4: новая лампа К-22, имеющая значительно большую силу света; новый трехкомпонентный стеклянный светофильтр искусств. среднего солнечного света и ступенчатый сенситометрич. клин с наименьшей спектральной избирательностью поглощения. Предлагается проведение денситометрирования цветных сенситограмм путем спектрофотометрич. измерений каждого поля в трех длинах волн и вычисления искомых поверхностных конц-ий красителей при помощи системы трех линейных ур-ний. Показано, что при оценке коэфф. контрастности (γ) и светочувствительности (S) многослойных пленок целесообразно ориентироваться на достижение заданного γ среднего слоя и положение характеристич. кривой относительно оси $\lg H$ также для среднего слоя при условии соблюдения баланса трех изображений по величинам эффективной плотности потемнений. Проведением практич. испытаний доказано, что при выборе сенситометрич. норм цветного проявления негативных материалов целесообразно проявлять до значений , близких к максим.; при этом повышается S пленок. При исследовании влияния условий проявления на цветоделительные свойства найдено, что с увеличением продолжительности проявления несколько расширяются области спектральной S каждого слоя. Т. Т.

76241. Фотометрический контроль производства цветных фильмокопий. Крауш Л. Я., Антонова О. Ц., Успехи науч. фотографии, 1955, **4**, 307—315

Для улучшения качества цветных кинофильмов рекомендуется проведение фотометрич. контроля каждой операции в процессе их изготовления. На практике наиболее целесообразен простой и достаточно точный способ визуального уравнивания сравнением тона и плотности отпечатка серой шкалы с эталонными шкалами. Найдены максим. допустимые искажения цвета позитивов, при которых они могут быть помещены в одну фильмокопию. Для осуществления способа визуального колориметрич. контроля предложена таблица с цветными эталонными шкалами, описан способ изготовления таблицы и пользование ею. Т. Т.

76242 П. Повышение светочувствительности галоидосеребряных эмульсий. Ристер (Empfindlichkeitssteigerung von Halogensilberemulsionen. Riester Oskar) [AGFA A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 932533, 1.09.55

Патентуется способ повышения светочувствительности галоидосеребряных эмульсий введением в эмульсию на любой стадии ее изготовления или в светочувствительный слой (путем последующей обработки) органич. соединений бора (ОСБ), образующих бораты. Наиболее целесообразно вводить ОСБ в эмульсии перед поливом слоя, растворяя их в воде или в органич. р-рителе, напр. ацетоне или метиловом спирте. При этом способе повышается светочувствительность эмульсии как естественная, так и от оптич. сенсибилизации. Конц-ия вводимого р-ра может изменяться в широких пределах, а кол-во вводимого в-ва может колебаться от нескольких *мг* до нескольких *г* на 1 *кг* эмульсии. Наибольший эффект получается при введении ОСБ в хлоро- и хлоробромосеребряные эмульсии. Применение ОСБ не препятствует введению антивуалирующих, смачивающих, стабилизирующих, матирующих, дубящих в-в, сенсибилизаторов и цветных компонент. Действие ОСБ объясняется увеличением мест нарушения кристаллич. решетки, чем достигается повышение проявляемости галоидосеребряных зерен. Примеры: 1. В 1 *кг* хлоросеребряной эмульсии, сенсибилизированной 20 *мг* 5-(пироллидинометин)-3-этилроданина, вводят р-р 6 *мг* 1-метилхинолинтетрафенилбората. Светочувствительность повышается на 150%. Р-р бората может быть введен также до введения сенсибилизатора. Остальные обычные добавки могут вводиться до или после введения указанных двух р-ров без изменения эффективности действия. 2. К эмульсии, сенсибилизированной по примеру 1, добавляют 10 *мг* N-диметилтетрагидроизохинолинтетрафенилбората. Светочувствительность повышается на 200%. Приведены также примеры применения натрий-, аммоний-, триэтиламмоний-, 1-метилпиридиний-, 1-метилпирролидиний- и 3-метилбензотиазолтетрафенилбората. К. М.

76243 П. Способ сенсибилизации мероцианинами галоидосеребряных эмульсий, в особенности хлоро- и бромосеребряных эмульсий для фотобумаг. Ристер (Verfahren zur Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen, insbesondere von Chlor- und Bromsilberemulsionen für Photopapiere, mit Hilfe von Merocyaninen. Riester Oscar) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 918308, 23.09.54. [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6900 (нем.)]

Патентуется способ сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий смесью основного сенсибилизатора (**I**) $N(R^1)CH{=}CHCH{=}CHC{=}CSCSN(R^2)CO$ (R^1 — замещ. алкил или арилалкил, R^2 — замещ. алкил, фенил, алкилзамещ. эфир карбоновой к-ты) и добавочного сенсибилизатора (**II**) $N(R^2)CH(R^1)CH(R^1)CH(R^1)C{=}$ $={CHC(R^3)}{=}CN(R^4)CSN(R^2)CO$ (R^1—H, алкильная, фенильная или фурильная группа, R^2 — алкильная и фенильная группа, R^3 — H или алкил, R^4 — алкил.) Пример: К 75 *мл* эмульсии добавляют 3 *мг* **I** (при $R^1{=}CH_3$ и $R^2 = C_6H_5$) и 0,6 *мг* **II** (при $R^1 = H$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = H$ и $R^4 = CH_3$). Изготовленные из такой эмульсии фотобумаги не имеют окраски, не вуалируются при свете желтого защитного светофильтра и имеют максимум сенсибилизации между 490 и 510 *мμ*. К. М.

76244 П. Молекулярные соединения солей ртути с бензотиазолами в качестве антивуалирующих веществ в галоидосеребряной эмульсии. Нотт, Морган (Molecular compounds of mercury salts with benzothiazoles as fog inhibitors in a silver halide emulsion. Knott Edward B., Morgan John). Пат. США 2728667, 27.12.55

Патентуется галоидосеребряная эмульсия, которая со-

держит небольшое кол-во молекулярного соединения галоидной соли ртути и бензотиазола из группы, включающей аминобензотиазолы и галоидоводородные соли бензотиазола. С. Б.

76245 П. Способ проявления фотографических галоидосеребряных эмульсий. Валь, Мюллер (Verfahren zur Entwicklung photographischer Halogensilberemulsionen. Wahl Ottmar, Müller Reinhard) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 923891, 21.02.55

Патентуется способ проявления серебряных или цветных изображений на галоидосеребряных эмульсионных слоях, отличающийся тем, что проявление проводят в присутствии алифатич. моно- или полиаминов (I), содержащих полиэтиленоксидные остатки, напр. аминов ф-лы $R^1—N(R^2)(R^3)$, где R^1 и R^2 — атомы водорода или алкильные остатки, которые в известных случаях могут содержать атомы азота, связанные с R^3 — полиэтиленоксидным остатком $(CH_2—CH_2—O—)_n—CH_2—CH_2—OH$ Число n выбирают таким образом, чтобы мол. вес I равнялся 3000—100 000. Рекомендуемые I, в отличие от применявшихся ранее различных аминооснований и многоатомных спиртов, вызывают повышение светочувствительности и контраста, не увеличивая вуали, что особенно важно для многослойных материалов с цветным проявлением. При большем мол. весе получается особенно сильный эффект. Подобные I могут получаться, напр., действием окиси этилена на третичные алифатич. амины, содержащие хотя бы одну группу—$CH_2—CH_2—OH$. Высокомолекулярные I легко растворимы в проявляющих р-рах обычного состава и не оказывают вредного действия на кожу человека. I вводят в проявитель в кол-ве 1—10 *г/л* или применяют в р-ре для предварительной обработки. Предлагаемый способ особенно ценен для многослойных пленок с цветным проявлением, так как позволяет повышать чувствительность негативного материала, в различной степени влиять на чувствительность каждого из слоев и приводить баланс материала к освещению другой цветовой т-ры. Наибольшие преимущества способа выявляются в процессе цветного проявления при введении в цветной проявитель черно-белого проявляющего в-ва. Пример: для обработки рентгеновской пленки в проявитель вводят 5 *г/л* в-ва с мол. в. ~ 5000, получающегося при действии окиси этилена на триэтаноламин. Для обработки многослойной негативной пленки в цветной проявитель вводят 10 *г/л* в-ва с мол. в. ~ 80 000, получаемого действием окиси этилена на диэтилоксиэтиламин. Введение I возможно в эмульсию, а также во вспомогательные или защитные слои. К. М.

76246 П. Способ визитирования фотографических материалов и удаления дефектных мест. Гаррисон, Херкок, Хорнер (Verfahren zur Prüfung von lichtempfindlichem photographischem Material und Entlernung der fehlerhaften Stellen. Harrison Geoffrey Bond, Hercock Robert James, Horner Reginald Geoffrey) [Ilford Limited]. Пат. ФРГ 927431, 9.05.55

Патентуется способ визитирования светочувствительных материалов при изготовлении их в виде непрерывной полосы или потока отдельных единиц и удаления обнаруживаемых при этом дефектных мест. Полоса или поток фотоматериалов проходит мимо места контроля, где движущийся материал освещается фотографически неактиничным светом, действующим на сопряженно работающее и показывающее фотоэлектрич. устройство. Материал визитируется при помощи узкого пучка ИК-лучей, который колеблется поперек или под углом 45—135° к направлению движения материала, и после от его поверхности направляется на фотоэлектрич. устройство, чувствительное к ИК-лучам. Получаемый электрич. импульс используют для видимого или слышимого сигнала или графич. регистрации, благодаря чему устанавливают наличие и местоположение различных дефектов в контролируемом материале. Видоизменения предложенного способа предусматривают усиление первичного импульса фотоэлемента, дополнительные устройства для дифференцированного определения различных видов брака, устройство для маркировки дефектных мест визитируемого материала, остановки движущейся полосы или потока материала для удаления дефектных частей его. Предложено несколько вариантов прибора для осуществления описанного способа контроля и дано их схематич. описание. К. М.

76247 П. Способ изготовления печатных форм. Вейде (Verfahren zur Herstellung von Druckformen. Weyde Edith) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 910983, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 4020 (нем.)]

Способ автоматич. изготовления печатных форм, при котором галоидосеребряный слой экспонируют через оригинальное изображение, после чего экспонированное галоидное серебро проявляют, а неэкспонированное — переводят в присутствии растворяющего в-ва путем диффузии при контакте в другой слой, состоящий из способного к задубливанию коллоида. В этом слое галоидное серебро проявляется, и образующееся позитивное изображение из металлич. серебра обрабатывается отбеливающим р-ром, содержащим бихромат. В результате на месте серебряного изображения получают задубленный рельеф, который может быть применен в качестве печатной формы. К. М.

76248 П. Способ нанесения растворов шеллака для фототехнического получения шкал. Кроэ (Verfahren zum Auftragen von Schellacklösungin, die zur Herstellung von phototechnischen Teilungen bestimmt sind. Krohe Walter) [Dr. Bekk & Kaulen, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932646, 5.09.55

Для получения шкал с достаточной резкостью и глубиной травления штрихов подложку из любого материала вертикально погружают в р-р шеллака, сенсибилизированный солью хромовой к-ты, и медленно извлекают ее из р-ра, подвергая материал одновременно тепловому воздействию. Р-р должен содержать ≥20% шеллака (плотность не ниже 4° Bé), а скорость извлечения подложки из р-ра не должна превышать 1 *м* в 11 мин. В момент выхода из р-ра материал должен находиться при т-ре ~60° с тем, чтобы максимально предотвратить стекание р-ра шеллака. После высушивания материала печать, проявление и травление слоя для получения шкалы проводят обычным способом. С. Б.

76249 П. Матрицы на бумажной подложке для плоской печати (Coated paper-base planographic printing plates) [Warren Co., S. D.]. Англ. пат. 692387, 30.06.53

Патентуются печатные формы, на бумажную подложку которых нанесен поверхностный слой, содержащий нерастворимый гидрофильный связующий материал и высокодисперсный инертный минер. пигмент. Слой имеет капиллярные щели и поры, содержащие остатки после испарения водн. р-ров: а) соли поливалентного металла (Al, Cr, Fe, U или Zr) и б) соли щел. металла или аммония и к-ты (муравьиной или уксусной), способной образовывать водорастворимую соль с указанными поливалентными металлами. Р-ры солей могут быть нанесены последовательно в любом порядке или совместно на сухой гидрофильный слой или введены в состав слоя перед нанесением его на подложку. С. Б.

76250 П. Полутоновой растр. Монрой (Halftone screen. Monrov Johan F.) [Stichting Instituut Voor Grafische Technick T. N. O.]. Пат. США 2719790, 4.10.55

Растр переменной плотности для фотомеханич. репродукции представляет собой слой прозрачного материала с соприкасающимися практически квадратными ячейками, оптич. плотность каждой из которых непрерывно

изменяется от максимума у одного конца диагонали до минимума — у другого. Направление изменения плотности одно и то же во всех ячейках. Каждая точка в ячейке имеет плотность, равную плотности соответствующих точек в других ячейках. Точки вдоль одной линии любой пары взаимоперпендикулярных линий, пересекающихся на этой диагонали и перпендикулярных к двум сторонам квадратной ячейки, имеют ту же плотность, что и соответствующие точки другой пары линий. С. Б.

См. также: Фотографич. эмульсии 74474—74476. Сенсибилизаторы 74477, 74479. Замедлители вуалеобразования 74480. Проявители и проявление 74481.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

76251. Эфирные масла, производящиеся в Австралии. Пенфолд, Уиллис (The essential oil industry of Australia. Extracts from an article. Penfold A. R., Willis I. L.), Austral. Timber J., 1955, **21**, № 9, 825, 826, 829, 831, 833, 834, 837, 839, 840, 883, 885 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 11031.

76252. Производство камфоры и камфарного масла на Тайване перед второй мировой войной. Хирота (Camphor and camphor oil production, etc. in Formosa before world war II. Hirota Naonori), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 1, 17—22 (англ.)

76253. Лимонный котовник (*Nepeta cataria* L. var. *citriodora* Balb.) как цитральсодержащее сырье.— (Kocimiętka cytrynowa (*Nepeta cataria* L. var. *citriodora* Balb.) jako surowiec cytralowy.—), Biul. nauk, 1955, **1**, № 3, 67—69 (польск.)

Рассмотрены различные виды сырья, которое может служить источником получения цитраля. Указано на перспективность применения в качестве цитральсодержащего сырья лимонного котовника. С. В.

76254. Лимонный котовник как цитральсодержащее сырье. Оптимальные условия уборки. Богаевская, Павелчик (Kocimiętka cytrynowa jako surowiec cytralowy. Optymalne warunki zbioru. Bogajewska B., Pawełczyk E.), Biul. nauk, 1955, **1**, № 3, 97—103 (польск.; рез. русс., нем.)

Исследованиями, проведенными в течение двух сезонов (1952 и 1953 гг.), установлено, что оптимальным сроком уборки лимонного котовника является начальный период цветения при времени уборки 11—16 час. Выход масла, полученного перегонкой с паром, достигает 0,99—0,995% от веса подсушенных листьев, содержание цитраля в масле ~14%, выход цитраля на 100 *м*² площади посева составляет 7,26 *г*. Константы полученного масла: d_{15} 0,9752, $n^{20}{}_D$ 1,4740, $[\alpha]^{20}D$ — 2,05° кислотное число 2,42. С. В.

76255. Изучение масла из коры лиственницы. I. Фукуси (カラマツ屬樹皮精油成分について．第1報．福士俊一），鳥取農學會報, Тоттори ногаку кайхо, Trans. Tottori Soc. Agric. Sci., 1955, **10**, № 4, 26—29 (япон.; рез. англ.)

Изучено эфирное масло из коры лиственницы (*Larix kaempferi* и *L. dahurica* var. *japonica*). Найдено, что масло *L. kaempferi* ($n^{20}{}_D$ 1,4946, d_4^{20} 0, 8730) содержит 5% жирных к-т (в основном стеариновую и небольшое кол-во каприновой), масло *L. dahurica* ($n^{20}{}_D$ 1,4812, d_4^{20} 0,8797) — каприловую и лауриновую к-ты. Н. Л.

76256. Эфирное масло змееголовника тычиночного (*Dracocephalum stamineum* Kar. et Kir.). **Горяев М. И., Пугачев М. Г., Шабанов И. М.**, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, № 9, 55—60

Изучено эфирное масло (М) змееголовника тычиночного (*Dracocephalum stamineum* Kar. et. Kir.), собранного в стадии бутонизации. М после ректификации имело слабый лимонно-желтый цвет, сильный лимонный запах, выход 0,4% на абсолютно сухое в-во (при влажности растения 80%), $n^{18}D$ 1,4788; d_{20}^{20} 0,899; $[\alpha]_D$ — —7,01°, кислотное число 1,2; эфирное число (ЭЧ) 109, ЭЧ после ацетилирования 210. 34. Запах М действует одуряющим образом на нервную систему, вызывает рвоту, головокружение и слабость, что дает повод предполагать наличие в составе М ионона. Найдено, что М содержит (в %): цитраль 34,13, нераль 11,6, гераниол в свободном состоянии 22, гераниол в форме эфиров 13,35, азулены 1—2, следы линалоола. М, несомненно, представляет промышленный интерес как источник цитраля и гераниола, а относительно короткий вегетационный период, нетребовательность к почвам и высокое содержание ценных душистых в-в указывают на его преимущество перед культивируемым змееголовником молдавским. М может служить также источником азуленов, находящих применение в медицине. Н. Л.

76257. Материалы к исследованию эфирных масел некоторых видов полыней. Горяев М. И., Серкебаева Т. Е., Игнатова Л. А., Шабанов И. М., Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, № 9, 50—54

Исследован хим. состав эфирных масел (М) трех видов полыней, произрастающих в Казахстане. М из *Artemisia lessingiana* Bess., собранной в начале цветения, получено перегонкой с водяным паром из травы с влажностью 7,69%. Выход М 0,46% (на воздушно-сухое в-во), $n^{20}D$ 1,473; d_{20}^{20} 0 9337, кислотное число (КЧ) 4,17; эфирное число (ЭЧ) 23,3. М содержит карбонильные соединения — 54,4% (в том числе 43,8% камфоры), альдегиды, вероятно, метилгептенон, терпеновые спирты, фенолы и другие соединения, природа которых не определена. М из *A. persica* Boiss., собранной в стадии цветения, получено из воздушно-сухого материала (влажность 12%) с выходом 0,35%, $n^{20}D$ 1,4675; d_{20}^{20} 0,9293; КЧ 5.34; ЭЧ 55,28; ЭЧ после ацетилирования 121,24. Растворимость М в 70%-ном спирте 1 : 3,6, в 80%-ном 1 : 1,1, в 90%-ном — во всех отношениях: $[\alpha]^{20}D$ + 29,78°, поверхностное натяжение 28,56 *дн/см*, вязкость при 20° 3,168 *спуаз*, 40° — 1,91 *спуаз*, 60° — 1,192 *спуаз*, 80° — 0,802 *спуаз*, 92° — 0,72 *спуаз*. Коэфф. объемного расширения β 80—20 = 0,000875. М содержит (в %): *d*-α-пинен 7,2; борнеол 18,3; эфиры борнеола (в основном, борнилкапронат) 25.5; камфен 14; фенолы 1,43, а также небольшие кол-ва терпеновых спиртов и карбонильных соединений, природа которых не определена. М из *A. arenaria* D. C. получено из травы в фазе цветения с влажностью 44%, выход 0,14% на абсолютно сухое в-во; $n^{20}D$ 1,4183; d_{20}^{20} 0,8692; КЧ 2,05; ЭЧ 28,4, число омыления 30,45. М содержит моноциклич. терпены (т-ра плавления нитрозита 157°) и, возможно, азуленобразующие сесквитерпены, дающие р-цию Сабетая. Н. Л.

76258. Исследование эфирного масла *Artemisia santolinifolia* Turcz. (*A. sacrorum* var. minor Lodb). Горяев М. И., Круглыхина Г. К., Пугачев М. Г., Шабанов И. М., Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, № 9, 33—42

Исследовано эфирное масло (М) полыни *Artemisia santolinifolia* (полыни сантонинолистной), собранной в стадии цветения. Выход М 0,22% на абсолютно сухое в-во, кислотность погонных вод 0,048% (в пересчете на CH_3COOH). М имеет лимонно-желтый цвет, довольно приятный запах, $n^{20}D$ 1,4695; d_{20}^{20} 0,9342 $[\alpha]D$ + 6,57°, кислотное число 1,89; эфирное число (ЭЧ) 70,0; ЭЧ после ацетилирования 118,85, растворимость в спирте; в 70%-ном не растворимо, в 80%-ном 1: 1 и в 90%-ном — во всех отношениях. Вязкость М (в *спуазах*): при 20° 6,41, 40° 3,12, 60° 1,91, 80° 1,24, 97° 0,83; поверхностное натяжение 28,32 *дн/см*; коэфф. объемного расширения β 80—20° = 0,0008. Найдено, что М содержит 30% карбонильных соединений (в основном туйон), небольшое кол-во фенхона (предположительно) и 3,7% камфоры,

13,2% свободных и 19,24% связанных в виде эфиров спиртов (в основном туйиловый спирт), борнеол (2,3%) и, возможно, фенхиловый спирт. В М имеются также небольшие кол-ва цинеола ($\sim$1%), органич. к-т (8%, в том числе муравьиная и изовалериановая к-ты), фенолов (9%, в основном *м*-крезол), терпеновых углеводородов и азуленообразующих сесквитерпенов, природа которых не определена, а также альдегидов, выделить которые не удалось. М может служить источником туйона и туйилового спирта. Н. Л.

76259. Исследование эфирного масла ***Artemisia tomentella*** Trautv. **Горяев М. И., Серкебаева Т. Е., Шабанов И. М.,** Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, № 9, 43—49

Исследовано эфирное масло (М) полыни *Artemisia tomentella* Trautv. (полынь войлочно-опушенная), собранной в стадии цветения. М получено из свежей зеленой растительной массы с влажностью 58%, выход 0,147% на абсолютно сухой материал, кислотность погонных вод 0,0236% (в пересчете на CH_3COOH). М представляет собой легкоподвижную светлую жидкость слегка зеленоватого цвета с очень стойким и малоприятным запахом; $n^{\circ}D$ 1,4806; d_{20} 0,8705; $[\alpha]^{20}$ ͻ 18,74°; не растворяется в 70—90%-ном спирте; кислотное число 8,26; эфирное число (ЭЧ) 45,3, ЭЧ после ацетилирования 132,5; поверхностное натяжение 27,52 *дн/см*; вязкость (в *спуазах*): при 20° 1,825, 40° 1,236, 60° 0,828, 80° 0 596, 97° 0,482; коэфф. объемного расширения β 80—20° = = 0,000842. Найдено, что М содержит до 26% углеводородов (в основном смесь 1-α- и -пиненов), 12,45% связанных спиртов в форме эфиров и 23,98% свободных спиртов, природа которых не установлена. В высших фракциях масла найдены в значительных кол-вах азуленобразующие сесквитерпены, которые при дегидрировании с селеном дают азулен голубого цвета, пикрат, т. пл. 119,5—121°. Выход азулена $\sim$1%, считая на все масло. Хим. состав М имеет по физ.-хим. константам определенное сходство с маслами полыней, близких в систематич. отношении (*A. campestris, A. Marschalliana* и др.). Н. Л.

76260. Химическое исследование эфирного масла лимонника. Запотылько Ф. Т., Материалы к изучению жень-шеня и лимонника, № 2, М.— Л., АН СССР, 1955, 97—99

Исследовано эфирное масло (М) лимонника, выделенное из семян, собранных в состоянии полной зрелости. Воздушно-сухие семена измельчают и разделяют на две части; из одной части получают методом экстракции натуральное М, которое параллельно со второй частью семян подвергают перегонке с паром при нормальном и пониженном давлении, при различном кол-ве подаваемого в единицу времени пара. Установлено, что при отгонке под вакуумом выход М резко понижается; более полный выход получается при таком кол-ве пара, когда накопление масла в приемнике заканчивается после 2—3 час. перегонки. Выход М из семян 2,6—2,9%, из натурального М в среднем 8,3%. М представляет собой зеленовато-желтую, легко подвижную жидкость со своеобразным запахом и горьковатым вкусом, $n^{20}D$ 1,497; d_{20}^{20} 0,9116; $[\alpha]^{20}D$ +11,52°; иодное число 169,7; эфирное число (ЭЧ) 31; ЭЧ после ацетилирования 43,65; кислотное число 0,4; растворяется в 15—15,5 ч. 90%-ного спирта, хорошо растворяется в органич. р-рителях и в безводн. CH_3COOH, не растворяется в CH_3COOH, содержащей 1% воды, и не застывает при 30°; М легко разрушается щелочами, относительно устойчиво к действию к-т. Качеств. р-ции указывают на отсутствие альдегидов, кетонов и ароматич. углеводородов. Свойства М меняются в зависимости от сырья, из которого оно получено (целые или измельченные семена, натуральное М и др.), и от длительности хранения (так как оно содержит легко окисляющиеся в-ва). М относительно хорошо сохраняется в натуральном М и в семенах. Найдено, что для определения фармакологич. свойств М оно должно применяться свежеотогнанным, с определенными константами и в форме натурального М, так как именно последнее содержит весь комплекс ценных составных в-в, в том числе и М в натуральном состоянии. Н. Л.

76261. Технология получения масла лимонного котовника. Часть I. Получение масла. Качмарек. Часть II. Опыты по ректификации масла и по получению цитраля. Дембицкая, Качмарек (Technologia olejku z kocimiętki cytrynowej. Część I. Otrzymywanie olejku. Kaczmarek F. Część II. Próby rektyfikacji olejku eraz etrzymywania cytralu. Dębicka K., Kaczmarek F.), Biul. nauk, 1955, **1**, № 3, 104—110; 111—115 (польск.; рез. русс., нем.)

Часть I. В лабор. и полузаводском масштабе (перегонный куб емк. 500 *л*) изучено влияние сушки лимонного котовника на выход эфирного масла. Установлено, что наилучший выход масла 0,126% на свежую массу (по лабор. опытам при когобации дистилляционных вод) или соответственно 0,095% в полузаводских условиях (без когобации вод) получается при переработке свежего или подсушенного в тени при т-ре $\sim$20° сырья. Сушка на солнце или с помощью ИК-лучей дает значительное (до $\sim$93%) снижение выхода масла. Содержание масла в дистиллате при перегонке в полузаводских условиях в зависимости от степени сушки сырья и скорости гонки менялось от 0,087 до 0,125%.

Часть II. Масло, полученное в полузаводских условиях (d_{15}^{15} 0,8943, $n^{20}D$ 1,4880, $[\alpha]D$ —5,30°, кислотное число 3,75, число омыления 10,61, содержание альдегидов 18,88%), имеет лимонно-розовый запах с неприятным оттенком. Испытан ряд методов его очистки: 1) перегонка с паром; 2) дробная перегонка с паром после предварительного омыления спирт. р-ром KOH; 3) вакуум-перегонка после омыления; 4) выделение альдегидов обработкой бисульфитом натрия с последующей перегонкой в вакууме. Из первых трех способов наилучший результат по органолептич. оценкам дал метод 3: получена с выходом 14% фракция с запахом пальмарозового масла. При бисульфитной обработке выделено 13,7% смеси альдегидов, разогнанной в вакууме на две фракции (А и Б). А — т. кип. 110—116°/13 *мм*, d_{15}^{15} 0,9600, $n^{20}D$ 1,4980, $[\alpha]D$ +0,21°; Б — т. кип. 124—128°/13 *мм*, d_{15}^{15} 0,9737, $n^{20}D$ 1,4992, $[\alpha]D$ +0,61°. В А и Б показано наличие цитраля — семикарбазон т. пл. 153°, 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 95,5°. С. В.

76262. Перегонные аппараты для перегонки эфирных масел с водяным паром. Бласинский (Destylatory do destylacji olejków eterycznuch z parą wodną. Błasiński H.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 5, 186—192 (польск.)

Рассмотрены вопросы теории перегонки с паром зернового эфиромасличного сырья. Приведены методы расчета: а) сопротивления прохождению пара; б) диффузии эфирного масла; в) теплопередачи от пара к сырью. Описаны конструкции периодически действующих перегонных аппаратов. С. В.

76263. Химия цедрена и родственных соединений. Мейо (The chemistry of cedrene and related compounds. Mayo P. de), Perfum. and Essent. Oil. Rec., 1956, **47**, № 4, 116—121 (англ.)

Обзор работ, посвященных строению, стереохимии и синтезу цедрена, цедрола и родственных им соединений. Библ. 17 назв. Г. М.

76264. α-Фелландрен и его перекиси. Блуман (Alpha-phellandrene and its peroxides. Blumann A.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 4, 128 (англ.)

Обзор данных о перекисях фелландрена. Указано на вероятность их присутствия в продажном фелландрене. Г. М.

76265. Рецептура аромата малины. Джейкобс (Raspberry flavor formulation. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, **67**, № 1, 49—50, 56 (англ.)

Описаны отдельные компоненты и приведены рецептуры отдушек, имитирующих аромат малины. Г. М.

76266. Скорость испарения духов и одеколонов как критерий стойкости запаха. Войткевич С. А., Осипова В. П., Рейнгач Б. Я., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 2, 21—25

Разработан метод определения скорости испарения духов (Д) и одеколонов с ткани при подаче жидкости к поверхности испарения за счет капиллярных сил. Испарение ведется из испарителя спец. конструкции в аэродинамич. трубе (Маслоб.-жир. пром-сть, 1952, № 10, 22) при 35°, скорости воздуха 2 *м/сек* и поверхности испарения 20 *см*². Навеска Д 2 *г*, одеколона 7 *г*; длительность испарения 6—11 час. Абс. ошибка определений ±2,5%. Определены скорости испарения 18 наименований Д и 14 одеколонов при одновременной органолептич. оценке запаха остатка жидкости на ткани. Установлено, что наиболее стойкие по запаху Д имеют малую скорость испарения и сохраняют характерный запах после испарения значительной части композиции. Разработанный метод рекомендуется для сравнительной оценки стойкости запаха: а) парфюмерных жидкостей, имеющих подобный состав и одинаковое направление запаха; б) данного сорта Д или одеколонов по сравнению с эталоном; в) при изучении влияния на стойкость запаха Д различных настоев, смол и т. п. Приведены примеры замедления испарения Д («Гвоздика», «Белая ночь», «Крымская фиалка»), при введении цетилового спирта, бензойной смолы, парафина. С. В.

76267. Химические реакции в косметических изделиях. Рюмеле (Chemische Reaktionen in kosmetischen Erzeugnissen. Ruemele T.), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 3, 87—88 (нем.)

Обсуждаются хим. р-ции, протекающие в косметич. изделиях. Отмечается, что при составлении косметич. смеси (КС) необходимо наблюдать за хим. процессом, происходящим между отдельными ее компонентами, так как КС может быть несмешиваема, иметь непригодную среду, взрывоопасна. Указывается на непригодность некоторых смесей компонентов (напр., формалин-перекись водорода), и усиление бактерицидности H_2O_2 в смеси с фосфорной, борной, бензойной к-тами и основными ацетатами алюминия. Отмечается, что аммиак, щелочи и бура разлагают хлоргидрат, содержащийся в туалетной воде для волос, крема в щел. среде могут образовывать белый осадок аммиачного соединения хлорида ртути. Особенно осторожно следует вводить в КС окислители (хлораты, броматы, иодаты), при смешении которых с серой или сернистыми соединениями образуются взрывчатые соединения. Перекись натрия в соприкосновении с алюминием может взрываться, при взаимодействии иода и аммиака получается взрывчатое соединение. Эфирные масла могут давать взрывчатые смеси с солями хрома, иодом, серной и азотной кислотами. Е. Ш.

76268. Воска в косметике. Ивановский (Wax and the cosmetic chemist. Ivanovszky L.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1955, **6**, № 2, 130—139 (англ.)

Лекция, прочитанная в Американском обществе химиков-косметологов в январе 1955 года. Обсуждается понятие «воск» (В) с хим. и физ. точек зрения. Отвергается хим. определение В и предлагается классификация В, основанная на их физ. структуре. Приводится прежнее определение масел, жиров, В и смол и их новое определение, основанное на современных воззрениях. Рассматривается сходство и различие В и родственных им материалов. Излагаются современные воззрения на анализ и оценку В. Н. З.

76269. Молоко и его производные в косметике. Д'Атен (Il latte ed i suoi derivati in cosmetologia. D'Athéne Jean), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1954, **36**, № **11**, 594—595 (итал.)

См. РЖХим, 1955, 20011.

76270. Пергидросквален. Сабете (5 years of perhydrosqualene. Sabetay Sebastien), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 10, 1125—1127 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 41145.

76271. Косметические лосьоны. Хилфер (Make-up lotions. Hilfer Harry), Drug and Cosm. Ind., 1956, **78**, № 2, 172—173, 273—274 (англ.)

76272. Лак для ногтей и жидкость для снятия лака. Швейсхеймер (Nagellacke und Nagellack-Entferner. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 8, 189—190 (нем.)

Обсуждается состав лаков для ногтей и жидкостей для снятия лака. Приводится рецептура приготовления лаков, перечень применяемых р-рителей, «мягчителей», смол и указывается на их значение для качества лака. Отмечается, что двуокись титана в кол-ве 3—8% в смеси с лакокраской следует вводить тонкоразмельченной и в смеси с окисью железа. Добавка парфюмерной отдушки для высокосортных лаков составляет 1—4%. В качестве жидкостей для снятия лака применяются р-рители, к которым может быть добавлено касторовое масло, предохраняющее ногти от обезжиривания. Е. Ш.

76273. Адсорбция мыла на коже. Рамзи, Джонс (The adsorption of soap on the skin. Ramsay Alastair G., Jones Kenneth K.), Brit. J. Dermatol., 1955, **67**, № 1, 1—4 (англ.)

Установлено, что при мытье водой с мылом на коже образуется адсорбционный слой мыла, который через 25—60 мин. превращается в слой свободных жирных к-т, крепко связанных с кожей. Это приводит к неправильному определению кол-ва жиров на коже и может вызвать ее заболевания. Мытье одной водой или спиртом не изменяет нормального липоидного слоя кожи. И. В.

76274. Анализы в косметике. Велон (Analysis in cosmetology. Velon Pierre), Internat. Perfumer. 1955, **5**, № 11, 14—15; № 12, 6 (англ.)

Обзор. Библ. 46 назв. См. РЖХим, 1956, 8060. Н. Л.

См. также: Эфирные масла, состав 76831, 76832; 22218Бх, 22219Бх, 22258Бх.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

76275. Исследование электрофоретического отложения каучука для получения электрической изоляции. IV, V, VI. Электрофоретическое отложение каучука из латексной смеси. VII. Связь между диэлектрической прочностью вулканизата, полученного электроотложением и условиями анодного отложения. Иннума (電氣絶緣材料としての電着ゴムに關する研究．第 4, 5, 6 報．ゴム配合劑を含むラテックス電着液よりのゴム電着．第7報．加硫電着ゴムの絶緣耐力と電着條件との關係．飯沼義雄），電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1953, **21**, 74—75, 129—132; 1954, **22**, № 5, 225—228; № 6, 300—302 (япон.; рез. англ.)

IV. V. Исследовалось влияние ряда переменных на электроотложение каучука. Важнейшим фактором для получения однородного отложения является поддержание кажущейся скорости переноса, близкой к постоянной. Введение в латексную ванну р-ра электролита приводит к увеличению электропроводности и к нежелательному уменьшению выхода каучука по току. Полученный продукт при этом легче становится твердым и

хрупким. Это вредное влияние меньше в случае введения р-ра $Na_2S_2O_3$ или NaCl. Кол-во каучука, отлагающегося на единице поверхности электрода, пропорционально плотности тока на этом электроде. Выход по току уменьшается с увеличением плотности тока и продолжительности отложения. Содержание влаги в отложении возрастает с конц-ией и кислотностью ванны и плотностью тока.

VI. Исследовалась возможность получения резины методом электроотложения из латексной ванны следующего состава (в вес. ч.): каучук 100, S 0,5—1,0, казеин (10%) 0,5—1,0, ускоритель 0,2—0,8, формалин (38%) 6,0—6,5, 20%-ный р-р тиосульфата 8—10, содержание сухого в-ва 37—45%, pH 8,5—9,0 или 9,5—10,0. Оптимальные условия отложения: рабочее напряжение 10—20 *в*, плотность тока 1—2 *а/дм²*, продолжительность 60—150 сек, т-ра 20—25°. После отложения рекомендуется сушка 60—120 мин. при 60—70° или 30—50 мин. при 70—80°. Вулканизация 15—20 мин. при 80—90°. Сопротивление разрыву достигает 360 *кГ/см²*, относит. удлинение 1290%. После старения, соответственно, 170 *кГ/см²* и 1100%.

VII. Диэлектрич. прочность (ДП) увеличивается с возрастанием конц-ии каучука в ванне при сохранении pH 9,0—10,0. Близкая к постоянной кажущаяся скорость переноса частиц каучука обеспечивает однородность и высокую ДП вулканизата. ДП возрастает с уменьшением скорости переноса (при сохранении последней постоянной). ДП вулканизата, полученного из латексной ванны конц-ией 40% с pH 10,5 (условия наиболее низкой скорости переноса), ~57,0 *кв/мм* (при толщине 0,2 *мм*). Легко достигается ДП 40—46 *кв/мм* для вулканизата толщиной в 0,2—0,26 *мм* при отложении из ванны конц-ией 37—45% с pH 9,5—10,0 или 8,5—9,0. Части I, II и III см. Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1952, **20**, 433—438; 438—441; 566—567. Н. П.

76276. Микробиологическое разрушение резиновой изоляции. Блейк, Китчин, Пратт (The microbiological deterioration of rubber insulation. Blake John T., Kitchin Donald W., Pratt Orison S.), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 1, 35—39 (англ.)

Различают 2 типа разрушения: образование видимых язвочек (только в резинах из НК) и образование микроскопич. пор, характерное как для НК, так и для СК. Последнее явление исследовалось на резиновых трубках, внутрь которых помещался агар-агар. Поверхность трубки стерилизовалась. После длительной выдержки в почве внутри трубки было обнаружено присутствие микроорганизмов (гл. образом *Spicaria violacea* Abbott). Изоляция из неопрена более стойка, чем из GR-S. Полиэтилен, полихлорвинил и силикон полностью устойчивы против действия бактерий. А. Л.

76277. Покрытия на основе циклокаучука. Пфистер (Anstrichstoffe auf Basis von cyklisiertem Kautschuk. Pfister F.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 5, 93—95 (нем.)

Циклокаучук (**I**), пригодный для покрытий, поставляется в твердом виде или в виде 50—60%-ного р-ра в бензине. **I** высокоплавкая, прочная твердая смола (мол. вес. ~ 5000), уд. в. 1,0, кислотное число 0—5, вязкость при 20° в бензине (1 : 1) 20 *пуаз*. **I** менее хрупок, чем модифицированные фенольные или малеиновые смолы, легко воспринимает пигменты, более тепло- и погодоустойчив, чем хлоркаучук. Кроме неограниченного растворения в бензине, растворяется в скипидаре, ксилоле, толуоле, тетралине и циклогексаноне; нерастворим в спирте, этилгликоле, метилэтилкетоне; последние можно добавлять в малых кол-вах как разбавители. Для получения эластичных пленок **I** рекомендуется совмещать с маслами, алкидными смолами, вводить пластификаторы, главным образом, неомыляемые хлорированные в-ва, такие как дифенил, нафталин и т. д. **I** обладает высокой хим. стойкостью. При пониженных требованиях к хим. стойкости покрытия можно вводить омыляемые пластификаторы. **I** рекомендуется для покрытия машин и аппаратов, защиты от коррозии и атмосферных воздействий, в качестве водоустойчивых покрытий на текстильных и бумажных ф-ках, для бассейнов, лодок и судов, неомыляемых покрытий бетона, для уличных знаков и т. д. Покрытия могут наноситься различными способами. М. М.

76278. Новейшие успехи в исследовании синтетического каучука. Гао Го-цзин （合成橡膠及其近期的發展．高國經），化學通報， Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 521—532 (кит.)

76279. Синтетический «натуральный» каучук. «Коралловый» каучук — *цис*-1,4-полиизопрен. Стэйвли (Coral rubber — a *cis*-1,4-polyisoprene. Stavely F. W.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 778—783 (англ.)

Фирмой Firestone Tire and Rubber Co. получен синтетический *цис*-1,4-полиизопрен (**I**), названный «коралловым» каучуком из-за внешнего сходства с кораллом. **I** получается при ионной полимеризации изопрена (**II**) с Li. **II** тщательно очищается кипячением над Na 4 час., перегоняется и пропускается через колонку, заполненную кремнеземом. Все операции производятся в строгой изоляции от воздуха и влаги. Катализатор — 35%-ная дисперсия Li в вазелине или петролатуме (уд. поверхность 1 *м²/г*), полученная диспергированием расплавленного под слоем вазелина Li в атмосфере He. Дозировка катализатора — 0,1 ч. на 100 ч. **II**. Проводилась полимеризация на опытной установке в паровой фазе при 60—80° и в жидкой фазе при 40—50°. **I** заправляется триметилдигидрохинолином в изопропиловом спирте, освобождается от Li при помощи CH_3COOH, промывается водой и высушивается при 50°. Готовый **I** менее светостоек, чем НК, но превосходит его по термостойкости. По абсолютной величине мол. веса (669000 осмотич.) и его распределению **I** аналогичен НК. Методами ИК-спектров и озонирования показано, что **I** имеет структуру *цис*-1,4 и содержит незначительное кол-во структур 3,4, 1,1 и 4,4. Рентгенограммы растянутого **I** и НК идентичны. При растяжении на 1000% **I** кристаллизуется на 25%. Нерастянутый **I** кристаллизуется медленнее НК. Непредельность **I** — 98%, 94,3% двойных связей находится в главной цепи. Смеси из **I** легко каландруются, т-ру валков рекомендуется поддерживать 70—100°. Сопротивление разрыву ненаполненных вулканизатов из НК и **I** приблизительно одинаково, но последние имеют более низкие модули и более высокое относит. удлинение. Смеси из **I**, содержащие 35 ч. сажи EPC или 50 ч. сажи HAF, имеют невысокое внутреннее трение, так же как и смеси из НК, и сохраняют свои свойства при повышенной т-ре. Покрышки, изготовленные полностью из **I**, имеют ходимость 95% по сравнению с ходимостью покрышек из НК и менее подвержены растрескиванию протектора. И. Т.

76280. Синтетический «натуральный» каучук. Америпол SN — *цис*-1,4-полиизопрен. Хорн, Кил, Шипман, Фолт, Гиббс, Вильсон, Ньютон, Рейнхарт (Synthetic «natural» rubber. Ameripol SN — a *cis*-1,4-polyisoprene. Horne S. E., Jr, Kiehl J. P., Shipman J. J., Folt V. L., Gibls C. F., Willson E. A., Newton E. B., Reinhart M. A.), Ind. Engng Chem., 1956, **48**, № 4, 784—791 (англ.)

Фирмой Goodrich Co. получен синтетич. *цис*-1,4-полиизопрен (**I**), на катализаторе Циглера, названный Америпол SN. По данным ИК-спектров, содержание структуры 1,2 в **I** менее 1%, содержание структуры 3,4 — несколько больше, чем в НК. *Транс*-форма в **I** не может быть обнаружена спектральным методом (чувствительность 10%). Методом фазоконтрастной микроскопии показано, что содержание *транс*-формы в **I** менее 2%, кроме того,

возможно наличие изопреновых групп в *транс*-положении. Из рентгенографич. данных скорость кристаллизации нерастянутого **I** при —26° значительно ниже, чем НК. Рентгенограммы ненаполненных вулканизатов из **I** и НК при растяжении 1000% полностью идентичны. *Т.* стекл. **I** —70°. Вискозиметрич. мол. вес (в толуоле), осмотич. мол. вес и параметр Хаггинса равны соответственно: для **I**, содержащего 6,3% гель-фракции: 658600, 230000, 0,398; для низкомолекулярного **I**: 135000, 77200, 0,406; для светлого крепа, вальцованного: 157000, 118700, 0,431; невальцованного 2126000, 838000, 0,434. Пониженные значения параметра Хаггинса у **I** по сравнению с НК указывают на бо́льшую степень сольватации молекул **I**. Наиболее эффективными противоокислителями **I** при 100° является *симм*-ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин (эджрайт белый) и 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон (сантовар О) или их комбинация. **I** рекомендуют пластицировать при т-ре ∼ 80°. Смешение **I** осуществляется в резиносмесителе. Смеси легко каландруются и шприцуются. Отсутствие в **I** естественных противостарителей, белков и жирных к-т необходимо компенсировать добавкой соответствующих ингредиентов. Физ.-мех. свойства ненаполненных и наполненных (каркасные или протекторные резины) вулканизатов из **I** и НК почти одинаковы. При станочных испытаниях до разрушения каркаса ходимость покрышек 11.00 × 20 из НК и **I** одинакова, причем последние обнаруживают лучшее сопротивление надрезу. При дорожных испытаниях индекс износа протектора для покрышек из **I** составляет 85% от индекса для НК. И. Т.

76281. Механизм обмена серы с ускорителями вулканизации каучука. Блох Г. А., Голубкова Е. А., Миклухин Г. П. В кн.: Проблемы механизма органических реакций. Тр. Киевск. совещания 2—5 июня 1952 г. (Отд. физ.-матем. и хим. наук АН УССР), Киев, Изд-во АН УССР, 1953, 339—348

Предложен механизм процесса ускорения вулканизации каучука тиазольными ускорителями, по которому последние образуют с S промежуточные соединения. Распад этих соединений приводит к обмену атомов S ускорителя. Вулканизующую роль выполняет выделяющаяся химич. активная S. Р-ция между 2-меркаптобензотиазолом (каптаксом) (**I**) и радиоактивным изотопом S^{35} в сплаве при 145, 150 и 154° и в каучуке в условиях глубокой вулканизации приводит к активному **I**, что говорит о наличии изотопного обмена между сульфгидрильной S **I** и элементарной S. В каучуке эта р-ция замедляется вследствие уменьшения конц-ии реагирующих в-в и частичного связывания S каучуком. При 100° обмен не происходит. При проведении процесса в кумольном р-ре при 148° р-ция обмена замедляется. 2-аминобензотиазол и 2-метилбензотиазол не обменивают S, что подтверждает отсутствие обменной способности у S тиазольного кольца. Возможная схема р-ции изотопного обмена S для **I**:

$$\text{(N, S, –SH)} \rightleftarrows \text{(NH, S, =S)} \xrightarrow{+S_n^{35}} \text{(NH, S, S–}S_n^{35}\text{)} \xrightarrow{-S-S_{n-1}^{35}} \text{(N, S, –}S^{35}\text{H)}$$

Неспособный к таутомеризации 2-бензилмеркаптобензотиазол не обменивает S, что подтверждает предложенный механизм. При обработке каучука тетраметилтиурамдисульфидом (**II**) и S^{35} получают активную диметилдитиокарбаминовую к-ту (**III**). При нагревании радиоактивного **I** и **II** получают активную **III**, что говорит об обмене атомами S между **I** и **II**. Е. К.

76282. Масла для введения в синтетический каучук, полученный из нефти. Индо (石油系ゴム用配合油. 印藤英次郎), 日本ゴム協會誌. Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1956, **29**, № 2, 98—104 (япон.) Обзор. Библ. 32 назв. Д. С.

76283. Характеристика саж. Роль шероховатости поверхности и пористости. Данненберг, Бонстра (Performance of carbon blacks. Influence of surface roughness and porosity. Dannenberg E. M., Boonstra B. B. S. T.), Industr. and Engng. Chem., 1955, **47**, № 2, 339—344 (англ.)

Исследовалось влияние величины уд. поверхности печной сажи и пористости ее частиц на свойства резин. Пористые сажи с высокой уд. поверхностью без изменения размера частиц получались или непосредственно при обычном процессе изготовления печных саж, или в лаборатории окислением воздухом непористой сажи с высоким сопротивлением истиранию типа «HAF» при 400—450°. Дана колич. зависимость скорости вулканизации и других свойств резиновых смесей от величины уд. поверхности сажи. Для резиновых смесей с сажами, полученными непосредственно при печном процессе и имеющими высокую уд. поверхность, характерна замедленная скорость вулканизации, пониженная эластичность по отскоку и высокая электропроводность. Для резиновых смесей с сажей, полученной в лаборатории, характерна замедленная вулканизация; электропроводность и эластич. свойства мало зависят от пористости и уд. поверхности сажи. Измерения «связанного» каучука, модуля, прочности и истирания указывают на улучшение усиливающих свойств сажи, окисленной в лаборатории с увеличением ее уд. поверхности. Характерным для таких саж является значительное увеличение уд. поверхности в связи с образованием тонких пор на поверхности, без практически заметного уменьшения геометрич. размера частиц сажи. Приведена ф-ла для расчета величины уд. поверхности сажи в зависимости от убыли веса в процессе ее окисления. М. П.

76284. Термические проблемы при вулканизации каучука. I. Практический метод расчета теплопроводности при вулканизации каучука. II. Применение теоретического уравнения для расчета теплопроводности при вулканизации шин. Кубота, Гоми. III. Эквивалентная вулканизация. Кубота (ゴムの加硫の際の熱の問題. 第1報. ゴム加硫中の熱傳導の取扱い方. 第2報. 理論式のタイヤ加硫中の熱傳導への應用. 久保田威夫, 五味正高. 第3報. 等價加硫の考え方. 久保田威夫), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 6, 333—342; 342—346; 347—351; 387—388 (япон.: рез. англ.)

Предложен теоретич. метод определения зависимости т-ры внутри изделия от времени при вулканизации массивных резиновых изделий. Решено основное ур-ние для одномерной задачи теплопроводности при условии: изделие имеет форму однородной толстой пластины с теплоемкостью c, плотностью ρ, коэфф. теплопроводности k. Скорость теплопередачи от источника нагрева к изделию бесконечно велика, тепловой эффект р-ции каучука с S незначителен. θ' — начальная т-ра изделия, θ_i — т-ра поверхности нагрева с одной стороны изделия, θ_e — т-ра поверхности нагрева с другой его стороны. Для избранной точки внутри пластины с координатой x решение имеет вид:

$$\theta = \theta_i + (\theta_e - \theta_i)\, x/a + 2\,(\theta_e - \theta_i)/\pi \sum_{s=1}^{\infty} [(-1)^s/S] \times$$
$$\times \exp(-S^2\pi^2\alpha t/a^2) \sin S\pi x/a + 4\,(\theta' - \theta_i)/\pi \sum_{s=0}^{\infty} [1/$$
$$/(2S+1)] \exp[-(2S+1)^2 \pi^2 \alpha t/a^2] \sin (2S+1)\, \pi x/a,$$

где a — толщина изделия, t — время. Полученное ур-ние применено для расчета повышения т-ры при вулканизации шин. Предложена методика расчета эквивалентного времени вулканизации, т. е. времени, потребного для обеспечения той же степени вулканизации при данной

постоянной т-ре, которая определяется из полученной зависимости. И. Т.

76285. Температурные коэффициенты вулканизации. Лоуэнстейн, Роллинс (Temperature coefficients of vulcanization. Lowenstein J. G., Rollins J. H.), Rubber Age, 1956, **78**, № 4, 543—546 (англ.)

Время вулканизации (θ_2), необходимое для достижения оптимума при т-ре, отличающейся от первоначальной на Δt, рассчитывается по ф-ле: $\theta_2 = \theta_1 C^{-\Delta t/10}$, где θ_1 — первоначальное время вулканизации, C — температурный коэфф. вулканизации. Значения C для НК, пербунана, неопрена, GR-S, Хайкара 1001 и GR-J равны соответственно 2,34; 2,07; 1,94; 1,91; 1,81 и 1,67. Составлены номограммы для определения θ_2 при вулканизации указанных каучуков. Результаты определения θ_2 по номограммам и по ф-ле различаются на 1%. И. Т.

76286. Исследование ускорителей вулканизации. 42, 43, 44. Ускорители замедленного действия. VII. Влияние количества серы на N-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамид. VIII. Влияние глета на N-циклогексилбензотиазолсульфенамид в присутствии другого ускорителя. IX. Совместное действие N-циклогексилбензотиазол-α-сульфенамида и других ускорителей. Кава-ока, Ода (加硫促進劑の研究. 第 42, 43, 44 報. 遲滯性促進劑の研究. 第7報. サンセラー CM に對する硫黃の量の影響. 第 8 報. 二次促進劑を使用した場合の N-シクロ. ヘキシル. ベンゾ. チアゾール. スルフエン. アマイド 第9報. N-クロ. ヘキシル. ベンゾチアゾール-2-スルフエンアマイドと他の促進劑との併用効果. 河岡豊, 小田英夫), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1954, **27**, № 6, 372—376, 421; № 11, 738—740; 1955, **28**, № 7, 408—414, 453—454 (япон.; рез. англ.)

VII. VIII. Исследовалось влияние ускорителя сульфенамидного типа (N-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамида) (**I**) на физ.-мех. свойства резины при различных дозировках S (1,25—2,5 вес. ч.) как при самостоятельном применении, так и в комбинациях с дифенилгуанидином (**II**), тетраметилтиурамдисульфидом (**III**) и глетом (**IV**). **I** уменьшает преждевременную вулканизацию, является активатором **III**. **IV** служит активатором для **I**. С точки зрения прочности и цены резины, а также опасности преждевременной вулканизации удовлетворительные результаты дает комбинация **I**, **II** и **IV**. З. Т.

IX. Комбинация **I** с гексаметилентетрамином (0,5 : 0,1 и 0,4 : 0,2), аналогично применению одного **I**, устраняет преждевременную вулканизацию смесей. Сопротивление разрыву и модули при этом повышаются. Применение комбинации **I** с альтаксом (0,3 : 0,5 или 0,2 : 0,5) повышает скорость вулканизации и сопротивление разрыву, но дает меньшее плато. Комбинация **I** с альтаксом и гексаметилентетрамином активнее, чем комбинация **I**, только с альтаксом, дает не выцветающие вулканизаты и обеспечивает широкое плато вулканизации. И. Т.

76287. Разъяснения к проекту изменений стандарта DIN 7711. Эбонит. Технические условия при поставке. Титце (Hartgummi. Technische Lieferbedingungen. Norm-Entwurf August 1954, DIN 7711 (mit Erläuterungen von Titze A.), DIN-Mitt., 1954, **33**, № 10, 432—433 (нем.)

По сравнению со стандартом DIN 7711 (февраль 1937 г.) внесены следующие изменения: уменьшено число групп эбонита, повышена теплостойкость группы 6, изъяты некоторые малохарактерные показатели, изменены стандартные величины хрупкости и теплостойкости групп 1—3, исправлено миним. значение диэлектрич. постоянной. А. Л.

76288. Каучук из отходов. Мараховский М., Захаров Н., Пекарская Г., Промысл. кооперация, 1956, № 2, 25

Получаемые при изготовлении обуви отходы картона, проклеенного синтетич. латексом ДВХБ-70, сортируют, измельчают и обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH (4—5 час. при 60—70°) или ~70% H_2SO_4 (4—5 час. при ~20°). Регенерированный каучук нейтрализуют, промывают и сушат до содержания влаги ⩽ 4%. Наряду с обычными свойствами невулканизованного каучука, он обладает стойкостью к органич. р-рителям и может быть использован для изготовления маслостойкой обуви, как заменитель дибутилфталата при пластификации полихлорвинила и для приготовления заменителей кожи для шорно-седельных изделий. Может быть превращен в дисперсию, не уступающую в качестве проклеивающего материала исходному ДВХБ-70. В. К.

76289. Регулирование температуры плит пресса с паровым обогревом.— (Régulation de température de plateaux de presse chauffés à la vapeur.—), Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 10, 886—888 (франц.; рез. нем., исп., итал.)

76290. Крепление резины к металлам. Берендс, Берендс (Estudos de adesão de borracha a metais. Behrends Frederico L., Behrends Adelina R.), Rev. brasileira quim., 1955, **40**, № 238, 328, 330, 339 (порт.)

76291. Об электроизоляционных материалах. Сирамацу (電氣絶縁材料について. 白松豊太郎), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 3, 155—161 (япон.)

Краткий обзор электроизоляционных материалов на основе полихлорвинила, полиэтилена, неопрена, полиизопрена, бутилкаучука, GR-S, хайпалона, силиконового каучука, фтор-каучуков и др. Библ. 39 назв. Ц. Ч. Д.

76292. Прорезиненные ткани. Гиртаннер (Gummierte Stoffe. Girtanner V.), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 3, 105—113 (нем.)

Обзор произ-ва одно- и двусторонне прорезиненных и дублированных тканей для непромокаемых плащей, палаток и т. п. Указано на применение для этих целей грунтовальных станков, шпрединг-машин, каландров, вулканизации в термокамерах, на машине Берсторфа, а также холодной вулканизации хлористой серой. Смеси для покрытия тканей готовятся не только из НК и различных СК, но широко используется полихлорвинил, полиизобутилен и др. Кратко описан патент изготовления плащевых материалов с порами (получаемыми за счет введения в бензиновые р-ры большого кол-ва осажденного мела с ограниченной влажностью), достаточными для проникновения пара, но не пропускающими капли влаги. М. М.

76293 П. Способ стабилизации коньюгированных диеновых каучуковых полимеров. Хантер (Verfahren zum Stabilisieren von konjugierten Dien-Kautschuk-Polymerisaten. Hunter Byron Alexander) [United States Rubber Co.]. Пат. ФРГ 924532, 3.03.55

Для стабилизации сополимеров бутадиена и стирола или бутадиена и акрилнитрила, либо их водн. дисперсий, применяют небольшое кол-во трифенилфосфита, в котором в каждое бензольное кольцо введены 1—2 алкильные группы, с ⩾ 8 атомами C, напр. три-(октилфенил)-, три-(нонилфенил)-, моноoктил-фенил-ди-(нонилфенил)- или три-(додецилфенил)-фосфит. Пример: к 100 *г* арилфосфита, очищ. от следов кислых примесей, добавляют 4 *г* олеиновой к-ты. Эту смесь, нагретую до текучей консистенции, при сильном перемешивании приливают к щел. мыльному р-ру из 394 *г* воды, 1,35 *г* NaOH и 0,65 *г* олеиновой к-ты. Такие эмульсии устойчивы свыше 10 дней. Добавленные к водн. дисперсии бутадиенстирольного каучука, из расчета 1,5 ч. арилфосфита на 100 ч. каучука, придают устойчивость при 60° до 78 час. (без флокуляции): высаженный промытый и высу-

шенный полимер не осмоляется в термостате при 130° в течение 4 час. Наилучшие результаты получены со смесью октил- и нонилфенилфосфитов. М. М.

76294 П. Способ вулканизации бутилкаучука. Шефер, Браффорд (Verfahren zum Vulkanisieren von Butylkautschuk. Schaefer William Edward, Brafford Donald Arthur) [United States Rubber Co.]. Пат. ФРГ 935283, 17.11.55

Для ускорения вулканизации диметилолфенолом (в частности, 2,6-диметилол-4-алкилфенолом) (0,2—20 ч. на 100 ч. каучука) применяют хлорсульфированный полиэтилен (1—10 ч. на 100 ч. каучука). Вулканизацию ведут 5 мин. — 3 часа при 93—204°. Пример: бутилкаучук (с 2,5% изопрена) 100 вес. ч., усиливающая печная сажа 60 вес. ч., стеариновая к-та 1 вес. ч., фенольная смола (из 1 моля *n*-октилфенола, 2 молей формальдегида и 1 моля NaOH при тщательной нейтр-ции щелочи после конденсации) 12 вес. ч., каучукоподобный хлорсульфированный полиэтилен (мол. в. 30000; содержание Cl ~ 28%, S 1,5%, большая часть Cl в виде SO_2Cl находится в цепи; 1 атом Cl на 6—7 атомов C и одна группа SO_2Cl на 90—130 атомов C) 5 вес. ч. Из смеси формуют варочную камеру и вулканизуют 30 мин. при 177°. Камера обладает большой долговечностью. М. М.

6295 П. Вулканизуемая масса для получения силоксанового каучука. Уоррик (Vulkanisierbare Masse zur Herstellung von Siloxan-Kautschuk. Warrick Earl Leathen) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 935284, 17.11.55

Применяют легко формуемый силоксановый каучук в виде геля или жидкости с вязкостью ⩾5000 *сст* при 25°, со степенью замещения 1,95—2,05 органич. радикалов на 1 атом Si (радикалы CH_3 или CH_3 и моноциклич. арилы). Диметилсилоксан составляет ⩾50 мол.% силоксана. В смесь добавляют наполнитель и 1—10% (на силоксан) *трет*-бутилперацетата (I). Вулканизация ⩾1 мин. при 100—300°. Пример: Получение I: 600 *г* смеси из 60 вес.% гидроперекиси *трет*-бутила и 40 вес.% перекиси ди-*трет*-бутила растворяют в 400 *г* пиридина. При 0° в р-р добавляется 325 *г* ацетилхлорида, затем выдерживают при 20—30°, отделяют пиридинхлорид, промывают ледяной водой и разбавленным р-ром $NaCO_3$. Пиридиновый слой сушат безводн. Na_2SO_4 и фильтруют. Перегонкой (30° и 50 *мм* рт. ст.) удаляют перекись ди-*трет*-бутила, остаток I. 100 вес. ч. геля, не растворимого в толуоле, полученного полимеризацией диметилсилоксана с KOH, смешивают со 100 вес. ч. TiO_2 и 2 вес. ч. I. Смесь нагревают в прессе 5 мин. при 150°. Сопротивление разрыву 11,9 *кГ/см²*, относит. удлинение 268%, твердость по Шору 37. М. М

76296 П. Способ получения каучукоподобных пластмасс. Кур (Verfahren zur Herstellung von kautschukartigen Kunststoffen. Kuhr Eugen) [Dynamit. A.-G. vorm. Alfred Nobel und Co.]. Пат. ФРГ 934501, 27.10.55

Каучукоподобные пластмассы получают при взаимодействии линейных полиэфиров, содержащих реакционноспособные атомы H в форме групп OH, SH или COOH, с полифункциональными изоцианатами или изотиоцианатами в кол-ве ⩾10% от полиэфира. Можно также применять производные указанных изоцианатов, реагирующие аналогично последним при повышенной т-ре. Пример. Из адипиновой к-ты и избытка этиленгликоля постепенным нагревом до 240° получают полиэфир. Воду и избыток гликоля отделяют под конец отсасыванием. Кислотное число эфира ~5·100 *г* воскообразного полиэфира расплавляют и смешивают с 20 *г* толуолдиизоцианата. Из смеси выливают пленку, которую выдерживают 4 часа при 90°, затем 4 часа при 120° и 8 час. при 140°. Полученные пленки прозрачны, долго сохраняют каучукоподобную эластичность. Сопротивление разрыву 450—660 *кГ/см²*, относит. удлинение 640—720%, остаточное 0—20%. При смешении подобных составов на смесителе и на вальцах при повышенных т-рах (100—140°) и прессовании (165°) можно получать блоки и пластины. М. М.

76297 П. Способ получения твердых или эластичных легких материалов. Цаунбрехер, Барт (Verfahren zur Herstellung von Leichtstoffen fester oder elastischer Natur. Zaunbrecher Karl, Barth Herbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 936113, 7.12.55

Твердые или эластичные пористые материалы для изоляции, строительства, а также для губок и т. п. получают на основе продуктов взаимодействия диизоцианатов, или аналогично реагирующих соединений, с высокомолекулярными в-вами, содержащими ⩾ 2 подвижных H-атомов в молекуле, соответственно пат. ФРГ 913474 (РЖХим, 1955, 50598). Порообразователем является вода или низкомолекулярные органич. соединения, содержащие OH, применяемые не в виде эмульсий. Пример: 100 ч. продукта конденсации адипиновой к-ты, фталевой к-ты и триметилолпропана смешивают с 60 ч. толуолдиизоцианата. При 50°, когда начинают появляться пузыри, вводится 5 ч. воды. Образуется сильная пена, отверждающаяся через некоторое время. Уд. в. 0,05, равномерная пористость, хорошие механич. свойства. Добавление вместо воды 110 ч. бутанола также дает легкий материал. Для дальнейшего увеличения прочности рекомендуется нагрев в течение нескольких часов при 120—160°. Введение наполнителей — сажи, сланцевой муки, отмученного мела, стеклянной ваты или Al-порошка не приводит к заметному повышению уд. веса. М. М.

76298 П. Новые пластификаторы и мягчители каучука (Nouveaux agents de plastification et émollients pour le caoutchouc) [DEHYDAG, Dtusche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Франц. пат. 1095244, 31.05.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 12, 1169—1170 (франц.)]

Новыми пластификаторами являются электрически нейтр. соли, получаемые р-цией эквимолекулярных кол-в катионных соединений (аммониевых, сульфониевых, фосфониевых и т. д.) и анионных (водорастворимых солей жирных к-т с большим мол. весом, различных органич. соединений S и т. д.). Пример: в смокед шит на вальцах вводят нейтр. соль, полученную из хлорида диметилциклогексилдодециламмония и додецил Na, а также обычный пластификатор — диоктилфталат. М. Л.

76299 П. Каучуковые полимеры, пластифицированные тио-производными полихлорбензолов. Лобер, Байер, Бёгеман, Шнейдер (Rubbery polymers plasticized with thio derivatives of polychlorobenzenes. Lober Friedrich, Bayer Otto, Bögemann Max, Schneider Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2695898, 30.11.54

В качестве пластификатора для НК, бутадиеновых полимеров или их вулканизатов применяют соединения с ф-лой C_6Cl_4ASH, где A — алкильная группа. М. Л.

76300 П. Способ получения смесей из каучука или каучукоподобных веществ. Цербе (Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Kautschuk bzw. kautschukartigen Stoffen. Zerbe Carl) [Deutsche Shell A.-G. und Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 935157, 10.11.55

В смеси вводят добавки, представляющие собой органич. остатки к-т, получаемых в виде отходов при очистке минеральных масел H_2SO_4, освобожденные от свободной H_2SO_4 и не содержащие сульфогрупп, отщепляющихся при т-ре вулканизации, либо подвергшиеся для их удаления термообработке при 200—350°. Указанные добавки подвергают совместной обработке при 200—350° с в-вами, содержащими большое кол-во ароматич. или ненасыщенных углеводородов, способных к

смолообразованию в присутствии H_2SO_4. Рекомендуются для получения кожеподобных вулканизатов, пластмасс типа линолеума, клеенки, а также для искусственной кожи. Для облегчения обработки этим битумоподобным продуктом (способным к вулканизации) при введении в каучук следует добавлять минеральные масла или растворители. М. М.

76301 П. Пневматические шины. Купер, Брайерли (Pneumatic tyres. Cooper D. H. D'O, Brierley P.) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 720149 и 720150, 15.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 3, 126]

Для усиления протектора покрышки вокруг шины концентрически навертываются смежные слои практически нерастяжимого материала. Так как продольные края материала имеют боковые выступы, то смежные слои обмотки переплетаются. Указанной цели удовлетворяют эбонит или свитый вдвое кабель, также могут быть использованы многожильный металлич. кабель, найлон, терилен или стальной кабель, обвитый стальной проволокой. Поперечное крепление усиливающей полосы осуществляется обмоткой тонкой металлич. проволокой. По второму патенту, усилительный слой протектора образуется двумя концентрически расположенными слоями обрезиненного стального корда, между слоями которого помещают листы материала, обладающего большим сопротивлением сдвигу и разрыву, чем резина (напр., найлон или терилен). Нити стального корда могут быть расположены под углом 0—30° к средней плоскости шины, причем эти углы в соседних слоях должны быть противоположными друг другу. М. Х.

См. также: Латексные краски 76422. Действие радиации 75177. Хлоркаучук 76971. Омыление бутадиен-нитрильного каучука 75152. Сополимеризация бутадиена с метилстиролом 75168. Полиуретановые каучуки 76332. Кристаллизация НК 75142. Прочность 75197. Влагопроницаемость 76307. Теория р-ров 75119. Смеси со смолами 76406. ИК-спектры вулканизата 75104. Термическое воздействие на вулканизат 75185. Вулканизация, исследование с радиоактивной S 75186. Структура вулканизатов 75187. Определение тиурама 75382. Защита от коррозии 76436, 76969. Гуттаперча 75146

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

76302. Развитие производства и применения пластмасс в Чехословакии. Мачак (Rozvoj výroby a použiti plastických hmot v ČSR. Mačák Rudolf), Za socialist. vědu a techn., 1955, **5**, № 1, 15—22 (чеш.)

В настоящее время Чехословакия изготовляет фенопласты, аминопласты, литьевые и лаковые смолы, поливинилхлорид, целлулоид, галалит, полиметакрилаты, полиамиды (из капролактама). За период 1948—1954 гг. потребление пластмасс в Чехословакии возросло более, чем в 3 раза. Отмечено, что в полупроизводственном масштабе организовано получение модифицированных полиамидов (I) нагреванием отходов полиамидных волокон с параформом в CH_3OH. I средней степени замещения (~30%) обладают т. пл. 100°, хорошо растворимы в спирте и, в особенности, в его водн. смесях, легко перерабатываются на нагретых вальцах. I можно перевести нагреванием в присутствии катализаторов в практически неплавкое и нерастворимое состояние с прочностью на разрыв 300 *кГ/см²*. Полученный материал обладает известной эластичностью и может быть применен для изготовления деталей хим. аппаратуры клеев, лаков, искусств. кожи, а также для улучшения свойств прессовочных фенопластов. Л. П.

76303. Радиоактивность и производство высокополимеров. Сакурада (放射線と高分子化學工業. 桜田一郎), 化學工業, Kagaku kogē, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 9, 818—821 (япон.)

Обзор по использованию радиоактивности для улучшения некоторых свойств полиэтилена, полистирола, поливинилового спирта, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена и других полимеров. Библ. 5 назв. В. И.

76304. Испытание полиэтиленовой пленки на старение.— (ポリエチレンフイルムの老化試験), プラスチックス, Пу́расутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 3, 34—38 (япон.)

Описаны основные методы испытания полиэтиленовой пленки на старение под действием света, тепла и других факторов. В. И.

76305. Испытание светостойкости и стойкости пластмасс против старения. Фукая (プラスチックスの耐候および耐光試験. 深谷三男), プラスチックス, Пу́расутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 6, 15—20 (япон.)

Кратко описаны приборы для испытания светостойкости, а также стойкости пластмасс против старения под влиянием различных атмосферных условий. В. И.

76306. Производство «литых» пленок. Поццо (Fabbricazione di pellicole e di fogli «colati». (Cast films). Pozzo R.), Mater. plastiche, 1955, **21**, № 4, 296—304 (итал.)

Обзор. Библ. 16 назв. И. Р.

76307. Строение и влагопроницаемость пленкообразующих полимеров. Морган (Structure and moisture permeability of film-forming polymers. Morgan R. W.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 10, 2296—2306 (англ.)

Определялась влагопроницаемость (В) пленок из различных полимеров при 39,5° и разности упругости пара 53 *мм* рт. ст. В выражалась кол-вом *г* пара, проникающего через пленку толщиной 50 μ и площадью 100 *м²* за 1 час (*г*/100 *м²*·час). Найдено, что наименьшей В (< 50) обладают политетрафторэтилен (В 10), саран (В 5—40 в зависимости от марки), сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом (при соотношении 92 : 8 и 80 : 20 В 12—13 и при соотношении 50 : 50 В 44), сополимер винилиденхлорида с акрилонитрилом и винилхлоридом (соотношение 75—80 : 10 : 10—15, В 22), полихлортрифторэтилен (В 10), полиэтилен (В 36), полиизобутилен (В 38), бутилкаучук (В 40) и гидрохлорированный каучук (В 44). Элементарные звенья этих полимеров гидрофобны и обладают высокой степенью симметрии, а сами полимеры содержат кристаллич. фазу, хотя наличие только одной кристаллич. фазы не обеспечивает низкого значения В (полиамиды). Полимеры, содержащие амидные, эфирные, кетонные, гидроксильные или ацетальные группы, обладают большой В (полиамиды, поливинилбутираль В ~1000, полиметилвинилкетон В > 2000, поливиниловый спирт В ~4000). Из этой закономерности представляет исключение кристаллич. полиэфир этиленгликоля и терефталевой к-ты, обладающей невысокой В. Полимеры, содержащие гидрофобные, но несимметричные группы занимают среднее положение (поливинилхлорид В 184, полистирол В 370). Уменьшение симметрии полимера введением все более крупных заместителей приводит к последовательному увеличению величины В (полиметилметакрилат В 1150, полиэтилметакрилат В 1580 и полибутилметакрилат В 1790). Введение умеренного кол-ва небольших несимметричных звеньев в состав симметричного полимера не оказывает большого влияния на величину В. Л. П.

76308. Полимеризация ацетилена. Кури (アセチレンの重合反應. 九里善一郎), プラスチックス, Пу́расутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 2, 37—40 (япон.)

Краткий обзор р-ций полимеризации ацетилена под действием света и тепла. Библ. 5 назв. В. И.

76309. Полиэтилен и полистирол. Везер (Polyäthylene und Polystyrole. Waeser Bruno), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 3, 139—140 (нем.)

Обзор свойств и применения в пром-сти полиэтилена

и полистирола марок, выпускаемых в США фирмой Union Carbide International Co. (Bakelite Division). И. Р.

76310. Полиэтилен — его получение, свойства и применение. Краузе (Polyäthylen — seine Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Krause Anneliese), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 19, 657—663 (нем.)

Приведены сравнительные данные по физ.-механич. свойствам полиэтилена (**I**), полученного при высоких и низких давлениях. Показано преимущество **I**, полученного при низких давлениях (способы Филипса и Циглера) по т-ре размягчения, механич. прочности и непроницаемости. Рассмотрена зависимость свойств **I** от его молекулярного строения и величины мол. веса. Дана таблица, характеризующая стойкость **I** к различным хим. реагентам. Описаны некоторые способы переработки и важнейшие области применения **I**. С. Ш.

76311. Окраска полиэтилена. Гудуин (Coloring polyethylene. Goodwin William J.), Mod. Plast., 1954, **31**, № 12, 104—105, 196 (англ.)

76312. Количественный метод определения внутренних упругих напряжений в полистироле фотографическим способом. Руфф (Determinazione quantitativa delle tensioni interne nel polistirolo mediante l'esame fotoelasticimetrico. Ruff Wolfram), Materie plastiche, 1953, **19**, № 5, 369—377 (итал.)

Описана методика исследования величины и распределения внутренних и поверхностных напряжений в полистироле путем изучения фотографий, полученных при съемке образцов в поляризованном свете. И. Р.

76313. Виниловые смолы. Часть I, II. Палеолого (Resine viniliche. Parte I, II. Paleologo Teo), Riv. mec., 1955, **6**, № 117, 27—33; № 118, 7—12 (итал.)

Популярно описаны метод получения поливинилхлорида, жесткого поливинилхлоридного пластика (**I**) и изделий из него, а также приемы механич. обработки **I**. Даны свойства и приведены примеры основных применений **I**. Кратко изложены методы получения и применения поливинилиденхлорида, поливинилацетата и поливинилового спирта. Л. П.

76314. Некоторые вопросы пластификации поливинилхлорида. Халми (A PVC lágyítás néhány kérdése. Halmi Gábor), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 8, 238—242 (венг.)

Дан обзор современных взглядов на механизм пластификации высокополимеров и в частности поливинилхлорида. Библ. 19 назв. Л. П.

76315. Миграция пластификаторов в поливинилхлорид. Рёссиг (Zur Weichmacherwanderung in Polyvinylchlorid. Rössig Lisa), Kunststoffe, 1954, **44**, № 6, 250—253 (нем.)

Рассмотрены факторы, влияющие на миграцию пластификатора (**I**) из пластиката и поглощение **I** твердым поливинилхлоридом. С. Ш.

76316. Производство изделий из поливинилхлорида. Граматиков, Тошев (Производство на изделия от поливинилхлорид. Граматиков М., Тошев В.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 4, 40—43 (болг.)

Кратко описаны свойства поливинилхлорида и влияние пластификаторов на его свойства. Приведена технология произ-ва поливинилхлоридного пластиката и изделий из него. Отмечено, что с 1954 г. в Болгарии на з-де «Зебра» начато освоение произ-ва большого ассортимента изделий из поливинилхлоридных материалов. Л. П.

76317. Продукты горения пластмасс, содержащих хлор. Колман, Томас (The products of combustion of chlorinated plastics. Coleman E. H., Thomas C. H.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, 379—383 (англ.)

С целью определения возможности образования токсичных газообразных продуктов при сгорании или разложении пластмасс, содержащих хлор (ПСХ), были поставлены опыты по термич. деструкции (в интервале т-р от 300 до 950°) хлорированного полиметилметакрилата (45% C, 27% Cl), нестабилизированного поливинилхлорида (57% Cl), стабилизированного поливинилхлоридного пластиката с диоктилфталатом (33% Cl), стабилизированного поливинилхлоридного пластиката с трикрезилфосфатом (31% Cl), поливинилхлоридной ткани и нестабилизированного сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом (61% Cl). При исследовании установлено, что основными газообразными продуктами при термич. деструкции являются HCl, CO и CO_2, причем большие кол-ва HCl, соответствующие ~30% содержания Cl в исходном пластикате, выделились уже при 300°; Cl_2 в газообразных продуктах обнаружен не был, в отдельных случаях найден в виде следов $COCl_2$. Вследствие большого содержания в газах CO и, в особенности, HCl ПСХ в случае пожара опасна (токсична) (1 *кг* ПСХ, приходящийся на 20 $м^3$ помещения) при отсутствии вентиляции. Л. П.

76318. Фторуглеродные пластики. Ли (Fluorocarbon plastics today. Lee Henry), Prod. Engng, 1954, **25**, № 10, 168—173 (англ.)

76319. Покрытия из полихлортрифторэтилена (KEL-F) и методы его переработки. Хондзё (弗素樹脂KEL-Fディスパージョンのライニングと成型. 本莊好雄), プラスチックス, Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 2, 32—42 (япон.)

Подробно приведены физ. и механич. свойства политетрафторэтилена и полихлортрифторэтилена (**I**), а также стойкость **I** к агрессивным средам. Описаны основные методы переработки **I** в изделия и изготовление из **I** защитных покрытий. В. И.

76320. Полимеризация метилакрилата. Влияние кислорода на полимеризацию. Судзуки, Татэмити (アクリル酸エステルの重合に關する研究. 重合時に於ける酸素について. 鈴木重成, 立道秀麿), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 872—873 (япон.)

Изучалась полимеризация метилакрилата, а также образование перекисей и альдегидов в процессе полимеризации под влиянием кислорода. В. И.

76321. Причина появления пузырьков у полиметилметакрилата. Мидзуикэ (メタアクリル樹脂中の氣泡について. 水池敦), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 894—895 (япон.)

Изучалась причина появления пузырьков в процессе полимеризации метилметакрилата. Установлено, что пузырьки, содержащиеся в полимере, состояли из O_2 и N_2. Высказано предположение, что наличие пузырьков связано с абсорбцией O_2, происходящей в начальный период, и выделением N_2 в конце р-ции полимеризации. Проведение полимеризации в присутствии перекиси бензоила значительно уменьшало кол-во пузырьков, образующихся в полимере. В. И.

76322. Техника окрашивания акриловых смол. Келтон (Acrylic color techniques. Kelton Stanton C. J.), Mod. Plast., 1954, **31**, № 12, 99—100, 195 (англ.)

Кратко изложены приемы окрашивания (в массе и поверхностное) акриловых смол, в частности, полиметилметакрилата. Описаны области применения окрашенного полиметилметакрилата с различной степенью светопропускаемости (в архитектуре, для дорожных и рекламных знаков, в автостроении и т. д.). И. Р.

76323. Акриловое стекло и его применение в электротехнике. Эссер (Acrylglas und seine Anwendung in der Elektrotechnik. Esser Franz), Elektro-Technik, 1955, **37**, № 18, 148—152 (нем.)

Рассмотрены хим. природа органич. стекла, вопросы полимеризации метилметакрилата, оптич., механич. и электрич. свойства полиметилметакрилата, методы его формования и механич. обработки. Описано применение

полиметилметакрилата в электротехнике и осветительной технике. О. Ш.

76324. Полиэфирные смолы. I. Приготовление диаллилфталата. Йосида, Осима (ポリエステル樹脂に關する研究. 第1報. ジアリルフタレートの製造について. 吉田稔, 大島敬治), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 863—865 (япон.)

Диаллилфталат (**I**) приготовлялся из (в *г*) 43 аллилового спирта (**II**), 37 фталевого ангидрида (**III**), 50 бензола (**IV**), 0,3 гидрохинона (**V**) и от 1,8 до 4,5 *п*-толуолсульфоновой к-ты (**IV**). Р-ция проводилась 6 час. при т-ре кипения. Мол. отношение **II** : **III** = 3 : 1. Выход **I** при использовании **VI** (в *г*) 1,8; 2,7; 3,2; 3,6; 4,1; 4,5 был соответственно (в %) 77,7; 85,4; 84,5; 83,0; 82,1; 74,8. При использовании (в *г*) **II** 36,2, **III** 37, **IV** 50, **V** 0,3, **VI** 2,7 и молярном отношении. **II** : **III** = 2,5 : 1 выход **I** — 87,7%. **I** промывался 5% Na_2CO_3, сушился безводн. Na_2SO_4 и перегонялся под вакуумом. При использовании 65%-ной H_2SO_4 в качестве катализатора (1,9% от **III**) выход **I** увеличивался до 95,5%. При добавлении небольших кол-в H_2O скорость р-ции увеличивалась. Применение H_2SO_4 в качестве катализатора позволяет применять описанный метод в промышленных масштабах. В. И.

76325. Физические свойства полиэфирных смол. Паркер, Моффетт (Physical properties of polyester resins. Parker Earl E., Moffett E. W.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 8, 1615—1618 (англ.)

Исследована зависимость между физ.-мех. свойствами отвержденных смол на основе линейных полиэфиров и их хим. составом. В работе менялись степень ненасыщенности полиэфира, отношение полиэфира к стиролу в смоле и компоненты, входящие в состав полиэфира. Были изготовлены 4 группы полиэфиров: 1) пропиленмалеатфталатный, 2) пропиленфумаратфталатный, 3) пропиленмалеатадипатный и 4) диэтиленфумаратфталатный. Все полиэфиры готовились примерно одинаковой вязкости и, следовательно, примерно одинакового мол. веса. Каждая смола из группы 1 смешивалась с 20, 30, 40 и 50% стирола. Для получения полиэфиров брали 20 молей к-ты (или ангидрида) и 22 моля гликоля, нагревали в присутствии ксилола с обратным холодильником до снижения КЧ продукта до ~50, затем пропускали сильную струю инертного газа для удаления ксилола и повышения мол. веса. После получения определенной вязкости в полиэфир вводили 0,02% ингибитора (гидрохинон), затем в готовый полиэфир добавляли стирол и катализатор (1% перекиси бензоила), смесь нагревали до желатинизации при 54° и отверждали 1 час при 77° и 1 час при 121°. Испытания готовых смол показали, что наибольшую прочность на изгиб имеет смола 1-й группы с 40% малеиновой и 60% фталевой к-т, содержащая 20% стирола, максим. предел прочности при растяжении — смола 4-ой группы с 30% стирола. Наибольшая теплостойкость была получена со 100 мол. % ненасыщ. к-т, наименьшая влагопоглощаемость — с 20 мол. % этих к-т. С. Ш.

76326. Применение эпоксидных смол. Вилдсхют (Toepassingsontwikkeling van aethoxylineharsen. Wildschut A. J.), Plastica, 1954, **7**, № 9, 432—435 (голл.)

Обзор применения эпоксидных смол в судостроении (строительстве танкеров), изготовлении цистерн, трубопроводов и хим. машиностроении. Л. П.

76327. Применение эпоксидных смол в электронной аппаратуре. Эриес (Epoxy casting resins in electronics. Aries Robert S.), Mod. Plast., 1954, **31**, № 11, 118, 121 (англ.)

Приведена характеристика эпоксидных смол «Аритемп» (**I**), применяющихся для пропитки и заливки деталей электронной аппаратуры. Полимеризацию **I** осуществляют без катализатора. Отвержденные **I** марки 201 имеют показатели предела прочности (в *кГ/см*²): на разрыв 910, сжатие 1050, изгиб 1470, разрывное удлинение 30—45%, диэлектрич. постоянная при 1000 *гц* 3,5 при 1 *Мгц* 3,3—3,4, сопротивление изоляции (*Мом*) 500 000, после выдержки 100 час. при 100°—200 000 (у типичных полиэфирных смол соответствующие величины 100 000 и 5000). Л. П.

76328. Термореактивные пластмассы. Литьевые материалы. Грейсон (Thermosets. Casting plastics. Grayson Robert A.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A. 164—167 (англ.)

Приведена характеристика фенопластов и описаны методы литья изделий из них. Л. П.

76329. Карбамидные смолы. Танабэ (尿素樹脂. 田邊昌紀), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 8, 46—50 (япон.)

Обзор. К. Т.

76330. Аминопласты (мочевино- и меламиноформальдегидные смолы). Бритт (Aminos (Urea and melamine). Britt C. E.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 72—74 (англ.)

Краткий обзор методов получения, свойств и применения мочевино- и меламиноформальдегидных смол и пластмасс на их основе. Отмечено, что мочевиноформальдегидные прессматериалы применяют для изготовления корпусов радиоприемников и телевизоров, а меламиноформальдегидные материалы для мешалок стиральных машин (одно из новых применений). Библ. 7 назв. Л. П.

76331. Найлон (полиамиды).— (Nylons (Polyamides.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 162, 164 (англ.)

Приведена характеристика различных типов полиамидов и дан обзор их применения. Отмечено, что новая марка полиамидов «цитель 105 ВК-10» отличается высокой стойкостью к действию УФ-лучей. Библ. 9 назв. Л. П.

76332. Полиуретановые смолы.— (Polyurethanes on the way.—), Mod. Plast. 1955, **32**, № 12, 102—104, 212, 213, 215 (англ.)

Обзор применения полиуретановых смол для произ-ва пенопластов (наибольшее потребление), прессматериалов, лаков, клеев и каучукоподобных материалов. Библ. 4 назв. Л. П.

76333. Изучение гидрофобных свойств кремнийорганических смол. Часть I. Изучение смачиваемости на стекле, обработанном по жидкофазному методу. Араи, Накакуки (珪素樹脂による撥水性の研究. 第1報. 液相法によるガラスの撥水性實驗. 荒井溪吉, 中久喜厚), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polymers, 1953, **10**. № 98, 242—246 (япон.)

Изучались оптимальные условия обработки стекла кремнийорганич. смолами, а также смачиваемость обработанного стекла. Для нанесения покрытий применялся жидкофазный метод с использованием в качестве р-рителя CCl_4. Приведены результаты исследований. В. И.

76334. Наполнители для прессматериалов. Хак (Fillers for molding compounds. Huck Rodney M.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 278—280, 282 (англ.)

Приведен обзор органич. и минер. наполнителей для прессматериалов на основе термореактивных смол (фенольных, мочевинных и меламиноформальдегидных). Библ. 8 назв. Л. П.

76335. Окрашивание фтороуглеродных пластиков. Джонс (Coloring the fluorocarbons. Jones James R.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 2, 111—113, 224 (англ.)

Приведены основные требования к пигментам для окрашивания фторопластов. Наиболее широко применяются прокаленные (при т-ре 540—1260°) неорганич.

пигменты, такие как окислы Fe, Cr, Zn, Cu, Cd, Ti и т. д. Окрашивание фторопластов, перерабатываемых методами литья под давлением и компрессионного прессования, может производиться методом сухого смешения в барабане; для политетрафторэтилена (I) требуется измельчение при отрицательных т-рах. Рекомендуется смешивать 2 ч. смолы с 1 ч. пигмента, подвергать полученную смесь тонкому измельчению (микроизмельчению) и затем смешивать с остальным кол-вом смолы так, чтобы кол-во пигмента в готовом продукте составляло 0,2—1,0%; при переработке фторопластов методом шприцевания достаточно перемешивания их с пигментами в барабане. Для получения окрашенных дисперсий рекомендуется производить смешивание с пигментами в шаровой мельнице в присутствии смачивающих агентов, причем предварительно готовится окрашенная паста, которая затем смешивается с диспергированной смолой. Приводится рецептура типографской краски для маркировки I, содержащей дисперсию I и полиизобутилена, смачивающий агент, пигмент, воду. С. Ш.

76336. **Окрашивание полиэфирных смол. Каун, Моффетт** (Colors for polyesters. Cowee Merle, Moffett E. W.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 2, 113—115 (англ.)

Полиэфирные смолы (I) окрашиваются в массе смешением с пигментными пастами, затертыми на обычных связующих или I. Пасты смешиваются с I перед применением. При содержании 2—5% пигментных паст получаются прозрачные I. Окрашивание сухими пигментами и красками, растворимыми в I, менее практично. Пигменты для I должны быть светостойкими, теплостойкими с высокой кроющей способностью и интенсивностью, хим. инертностью по отношению к I и к перекисям. Ингибирующее действие проявляют окись цинка, сажа, фталоцианин, литоль, кадмий; ускоряющее действие — сиена, умбра, охра. И. Р.

76337. **Вспениватели. Сондерс, Тродал** (Foaming agents. Saunders J. H., Throdahl M. C.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 322—323 (англ.)

Приведено хим. строение основных типов вспенивателей, выпускаемых пром-стью, и рекомендуемые дозировки вспенивателей при получении некоторых видов пенопластов. Библ. 4 назв. Л. П.

76338. **Растворители. Сьютер** (Solvents. Suter John F.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 350, 352, 357—359 (англ.)

Обзор свойств и применения р-рителей. Приведены данные об относительной скорости испарения ~100 наиболее употребительных р-рителей (легко летучих, средней степени летучести и труднолетучих). Библ. 5 назв. Л. П.

76339. **Влияние размера частиц наполнителя на прочность пластических масс. Уитт, Чижек** (Effect of filler particle size on resins. Witt R. K., Cizek E. P.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 8, 1635—1639 (англ.)

Исследовано влияние размера частиц и кол-ва наполнителя на предел прочности на изгиб пластич. масс с связующим из меламиноформальдегидной или ненасыщ. полиэфирной смолы. В качестве наполнителя применяли SiO_2, так как она совместима с полиэфирными смолами и сравнительно легко классифицируется на ситах по крупности. Кол-ва смолы менялись в пределах 5—30% для меламиновых (МП) и 10—30% полиэфирных пластич. масс (ПП). Размер частиц наполнителя менялся в пределах 42—492 μ. Образцы МП запрессовывались в холодной форме с уд. давл. 422 *кг/см²*, после чего они отверждались вне формы в течение 10 час в интервале т-р от 25 до 130°. Образцы ПП изготовлялись и отверждались в прессформе при уд. давл. 2,32 *кг/см²* и т-ре 93,3—107,2° в течение 30 мин. Опыты показали, что предел прочности на изгиб МП увеличивается с увеличением размера частиц наполнителя, а у ПП уменьшается. Авторы объясняют это различными методами приготовления образцов. Что касается влияния кол-ва смолы в пластмассе, то в общем «пустотная» теория подтверждается: наибольшая прочность достигается при кол-ве смолы, достаточном для заполнения пустот между частицами. Для МП наибольшая прочность была достигнута при содержании смолы 15% при теоретич. кол-ве 14,8% (по объему пустоты). В ПП наибольшая прочность была достигнута при содержании смолы 20—25% при теоретич. кол-ве 14,1%. Е. Х.

76340. **Термореактивные смолы. Грейсон** (Thermosets. Grayson Robert A.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 604—606 (англ.)

Дана краткая характеристика фенольных, эпоксидных и полиэфирных литьевых смол и описаны методы получения отливок из них. Библ. 4 назв. Л. П.

76341. **Автоматическое оборудование для приготовления смесей смол. Шнейдер** (Automatic production equipment for resin mixes. Schneider Marvin), SPE Journal, 1954, **10**, № 7, 22—28 (англ.)

Описана установка для непрерывного приготовления многокомпонентных смол и эластомеров с деаэрацией компонентов, их дозировкой, гомогенным смешиванием и дозированным расходом готового продукта. Приведена схема расположения аппаратуры и коммуникаций. Е. Х.

76342. **Методы обработки термопластичных материалов. Якоби** (Neue Verarbeitungsmethoden thermoplastischer Kunststoffe. Jacobi H. R.), Ind.-Anz., 1954, **76**, № 59, 7—8 (нем.)

Приведены примеры, подтверждающие возможность применения для пластицирующих червячных прессов (ЧП) теории выдавливания, разработанной для случая поступления в ЧП расплавленного материала. Дано конструктивное оформление цилиндра и червяка, которое позволило устранить явление сводообразования в цилиндре. Практика работы с таким ЧП позволяет сделать вывод, что и полиамиды с высокой т-рой плавления и полиэтилентерефлат можно без всяких затруднений выдавливать из ЧП. Особенностью конструкции этого ЧП является то, что после загрузочной зоны следует сравнительно короткая зона уплотнения, в которой, в противоположность другим ЧП, материал охлаждается, чтобы не происходило плавления; материал из этой зоны поступает на гладкий, слегка конусный, длинный сердечник без нарезки в виде сплошного, плотного, кольцевого поршня, который постепенно плавится в зоне плавления, простирающейся на всю длину сердечника. См. РЖХим, 1956, 69893. Е. Х.

76343. **Скорость литья под давлением крупных изделий. Шмидт** (Grandes pieces moulees et vitesse d'injection. Schmidt P.-E.), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 8, 36—37, 39, 41, 43 (франц.)

Литье под давлением крупных и тонких изделий (с поверхностью более 0,32 *м²* и толщиной 2—2,5 *мм*) производится с большой скоростью с тем, чтобы материал, затвердевающий на поверхности прессформы, не успел закупорить проход перед тем, как полость прессформы полностью не заполнится. Для обеспечения такой скорости принимается ряд мер: повышают т-ру прессформы, увеличивают сечение каналов, по которым течет расплавленный материал, повышают т-ру расплавленного материала, повышают текучесть материала, регулируют насос на максим. давление и подачу. Практика показала, что единственным недостатком высоких скоростей заливки прессформ может быть неполное удаление воздуха из полости, в результате чего возникает так называемая недопрессовка. Однако устройством соответствующих каналов в прессформе этот недостаток можно устранить. Высокие скорости заливки влекут за собой удорожание литьевых машин, вследствие необходимости установки более мощных насосов или аккумуляторов.

Поэтому необходимо знать какова должна быть оптим. скорость заливки, дальнейшее повышение которой особой пользы не приносит. Эксперим. исследование этого вопроса, освещенное автором, не дало еще искомых результатов, но в ходе исследования обнаружились закономерности, важные для технологии литья под давлением и для конструирования литьевых машин: 1) отношение максим. длины течения материала к его толщине прямо пропорционально скорости заливки; 2) давление, необходимое для заливки, возрастает пропорционально квадрату скорости (в *г/сек*), но с поправкой на увеличение живого сечения каналов при возрастании скорости, благодаря уменьшению при этом толщины слоя материала, затвердевающего на их стенках; 3) воспринимаемая пластич. материалом работа и мощность возрастают с увеличением скорости заливки. Все эти зависимости представлены в виде кривых, которые относятся к вполне определенному частному случаю: определенному изделию, прессформе определенной конструкции, определенной литьевой машине и т. д. Е. Х.

76344. Стеклопластики.— (Les matières plastiques renforcées à la fibre de verre.—), Techn. mod., 1954, **46**, № 1, 16—19 (франц.)

Обзор по произ-ву и свойствам стеклопластиков на основе полиэфирных смол и изделий из них. Библ. 14 назв. С. И.

76345. Сопротивление усталости стеклопластиков, изготовленных на основе полиэфирных смол. Ои, Огура (ポリエステル積層板の疲労強さについて. 大井光四郎, 小倉公達), 自動車技術, Дзидося гидзюцу, 1955, **9**, № 2, 47—49 (япон.)

Приведены физ.-хим. и механич. свойства полиэфирных смол, стекловолокна и стеклопластиков, изготовленных на их основе. Описаны методы испытания стеклопластиков на усталость. В. И.

76346. Арматура для слоистых пластиков. Мейнс, Плейс (Sheet reinforcements for laminates. Mains G. H., Place S. W.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 1A, 680, 682—684, 686 (англ.)

Описаны свойства и области применения слоистых пластиков с тканевым (хлопчатобумажным, стеклянным, найлоновым), бумажным (крафт-бумага, бумага из тряпок или α-целлюлоза) и асбестовым наполнителями. Дана характеристика отдельных видов хлопчатобумажной, асбестовой и стеклянной ткани и приведены краткие сведения о неориентированных наполнителях в виде матов из хлопка, асбеста, стекловолокна и синтетич. органич. волокон. С. И.

76347. Стеклопластики на основе полиэфирных смол. Часть I, II. Стивенсон (Technology of polyesters. Part I, II. Stevenson J. R.), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 8, 388—389; № 9, 437—438 (англ.)

Часть I. Описана история развития произ-ва стеклопластиков (I), типы полиэфирных смол (с большой реакционной способностью, со средней реакционной способностью, огнестойкие, теплостойкие и др.) и других материалов, входящих в состав I (стеклянное волокно, инициаторы и ускорители, в-ва, препятствующие прилипанию к форме, инертные наполнители, окрашивающие пасты).

Часть II. Кратко описаны основные способы применения полиэфирных смол: литье (для обеспечения длительного хранения животных, рыб, бабочек, растений, а также для изготовления точных электрич. деталей), ручная выкладка I, предварительное формование с последующим прессованием I, формование I из пасты, получение слоистых I, получение сухого предварительного пропитанного стекловолокнистого материала для последующего формования I. С. И.

76348. Применение полиэфирных смол. Симада (ポリエステルの應用. 嶋田吉英), 化學工業, Kagaku kogē, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 8, 686—690 (япон.)

Дана характеристика основных видов полиэфирных смол и динамика их потребления в США за 1952—55 гг. Приведены физ. свойства стеклопластика на основе полиэфирной смолы «Селектрон-5003» и стекломата «Т-36», а также электрич. свойства полиэфирных, фенолформальдегидных смол и полистирола. Указаны области применения стеклопластиков. В. И.

76349. Применение стеклопластиков в авиастроении.— (Plastics have arrived as a major factor in the production of aircraft.—), West. Mach. and Steel World, 1955, **46**, № 4, 98—102 (англ.)

Выпуск пластмасс в США увеличился за последние 10 лет в 5 раз, составив в 1954 г. 1 360 800 *т*, что превосходит произ-во алюминия и приближается по весу к общему выпуску стекла. Одним из основных преимуществ применения стеклопластиков (I) в авиастроении является возможность изготовления из них крупногабаритных деталей сложной конфигурации. Основные недостатки I: расщепляемость на углах и малая износостойкость краев изделий, но этот недостаток компенсируется быстротой и легкостью ремонта, не требующего сложных форм и приспособлений; малая производительность, даже при серийном произ-ве, по сравнению с металлич. изделиями, изготовляемыми прессованием. Кратко описана организация произ-ва I. Приведены примеры применения прессформ, штампов и инструмента из I. I на основе кремнийорганич. смол имеют большие преимущества для произ-ва управляемых снарядов, т. к. они лучше выдерживают высокотемпературный нагрев в течение короткого периода времени, чем снаряды с металлич. оболочкой. С. И.

76350. Фюзеляжи самолетов из стеклопластиков. Брейам (Reinforced plastics fuselages for U. S. aircraft. Braham William E.), Plastics, 1954, **19**, № 200, 83—85 (англ.)

Приведено краткое описание форм, приспособлений и технологии изготовления фюзеляжа и других частей самолета из стеклопластиков. С. И.

76351. Штампы из пластических масс для штамповки стали.— (Emboutissage de l'acier avec outillages en matière plastique.—), Usine nouvelle, 1954, **10**, № 2, 29 (франц.)

Описано изготовление штампов из пластмасс на основе полиэфирных смол и стекловолокна. Е. Х.

76352. Сотовые конструкции. Пауэлл (Sandwich constructions. Powell J. H.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 400, 402 (англ.)

Обзор применяемых материалов для сотовых конструкций, методов изготовления сотовых структур, их свойств и применения. Библ. 7 назв. Л. П.

76353. Пенопласты. Никкерсон, Де-Белл (Foamed plastics. Nickerson M. H., DeBell John M.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 117—120 (англ.)

Обзор методов получения, свойств и применения основных типов пенопластов. Библ. 13 назв. Л. П.

76354. Полиэтилен. Хиггинс (Polyethylene. Higgins W. T.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 614—615 (англ.)

Обзор методов получения, свойств и применения пенопласта из полиэтилена. Библ. 2 назв. Л. П.

76355. Поропласт из поливинилхлорида и его применения. Пардуччи (Il cloruro di polivinile espanso e le sue applicazioni. Parducci M.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 10, 765—769 (итал.)

Описано применение поропласта из поливинилхлорида для теплоизоляции, предохранительной упаковки, нетонущего морского снаряжения и т. п. И. Р.

76356. Пенопласты из фенолформальдегидных смол. Кортни (Phenolic. Courtney R. P.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 610—612 (англ.)

Обзор методов получения пенопластов из фенольных смол и их применение. Библ. 2 назв. Л. П.

76357. Слабокислотные иониты. IV. Продукты конденсации диоксибензойных кислот и формальдегида. V. Иониты из поливинилового спирта и неорганических трехосновных кислот. VI. Иониты из *n*-оксифенилглицина и формальдегида. VII. Влияние обычных ионов на обмен нейтральных ионов в анионитах. VIII. Феноксиуксусно-формальдегидные смолы. Асида (弱酸型イオン交換體に關する研究.第4報.ジオキシ安息香酸とホルムアルデヒドの縮合物.第5報.ポリビニルアルコールと三鹽基性無機酸とより得られるイオン交換體について.第6報.p-アーオキシ,フエニールグリシン,ホルムアルデヒド樹脂について.イオン交換體に關する研究.第7第.アニオン交換樹脂の中性イオン交換におよぼす共通イオンの影響.第8報.フエノキシ酢酸フォルムアルデヒド樹脂について.芦田包義), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers 1953, **10**, № 93, 27—31; № 95, 117—121, 121—125, № 103, 485—489, 490—495 (япон.)

Часть IV. При изучении р-ции конденсации между диоксибензойными к-тами: α-резорциновой (**I**) или β-резорциновой к-той (**II**) и формальдегидом (**III**), в присутствии щел. (NH_3 или NaOH) и кислых (H_2SO_4 или HCl) катализаторов (К), установлено, что при использовании кислых К получался растворимый в щелочи ионит, а при применении щел. К — не растворимый в щелочи ионит. Ионит с наилучшими свойствами получен при NaOH в качестве К, при этом емкость ионита из **I** превосходила емкость ионита, приготовленного из **II**. При р-ции конденсации мол. соотношение **I** или **II** и **III** было 1 : 3. Условия проведения р-ции показаны на таблицах.

Часть V. Изучалась этерификация (Э) поливинилового спирта при помощи H_3PO_4, H_3AsO_4, $POCl_3$ и H_3BO_3, в процессе которой образовались не растворимые в воде соединения. При Э первыми двумя к-тами образовывался желеобразный или каучукообразный продукт. Бораты представляли собой белое каучукообразное в-во. У полученных эфиров ионообменная емкость уменьшалась под действием горячей воды. При применении H_3PO_4 и H_3AsO_4 можно вести Э при ~ 100° с получением ионообменной емкости у первого 9,66 *мгэкв/г*, у второго — 9,05 *мгэкв/г*. При Э при 120—130° емкость ионитов оказывается незначительной.

Часть VI. При изучении р-ции конденсации *n*-оксифенилглицина и **III** в присутствии HCl в качестве К, образования ионита не наблюдалось. В случае применения NaOH в качестве К получена смола, отверждающаяся при нагревании. Для улучшения щелочеустойчивости целесообразно при конденсации добавлять фенол. Конденсацию проводили при 70—80° и использовании 16,7 *г* *n*-оксифенилглицина 26 *мл* 35% **III** и 16 *мл* 20%-ного NaOH. Отверждение полученного желеобразного в-ва проводили при 98—100° в течение 16—35 час. Емкость полученного ионита была меньше, чем ионита типа — COOH или — OH.

Часть VII. Исследовался ионный обмен в ионитах в форме RCl и изучалось влияние обычных ионов на ионный обмен RCl—SO_4. Обычные ионы оказывали на сильноосновные смолы большее влияние нежели на слабоосновные смолы. Кол-во SO_4, подвергавшееся обмену, увеличивалось с увеличением конц-ии ионов. Коэфф. обмена SO_4 увеличивался по мере уменьшения концентрации KCl.

Часть VIII. Изучалось влияние конц-ии **III**, H_2SO_4 (**IV**) и т-ры при изготовлении феноксиуксусно-формальдегидной смолы. Прозрачный продукт получали при соотношении: феноксиуксусная к-та: **III** : **IV** = 1 : 4 : 1. При этом установлено, что при увеличении конц-ии **III** время эмульсификации увеличивалось. Энергия активации р-ции равна 15 *ккал/моль*. Между конц-ией (*c*) **IV**, применявшейся в качестве К, и временем эмульсификации *t* установлено соотношение: $c^\alpha \cdot t = k$, где α и k — константа. Результаты опытов показаны на графиках и в таблице. Часть III см. Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1952, **9**, 404—410. В. И.

76358. Клеящие материалы для склеивания труб из поливинихлорида. Вакано (硬質鹽化ビニル管の接着劑. 若野精二), プラスチックス, Пу́расутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 4, 22—27 (япон.)

Описаны физ.-мех. свойства клеящих материалов, применяемых для склеивания труб из поливинилхлорида. В. И.

76359. Искусственные смолы как клеящие материалы. Кселик (Kunstharze als Klebstoffe. Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 10, 261—264, № 11, 285—287 (нем.)

Дана характеристика поливиниловых эфиров, полиизобутилена поливиниловых спиртов, поливинилхлоридных дисперсий и ряда продуктов поликонденсации (эпоксидные смолы, модифицированные фенольные смолы, полиуретаны) как клеевых материалов, а также приведена таблица синтетич. клеев, выпускаемых в ФРГ с расшифровкой фирменных названий. Описаны методы склейки древесины, тканей, бумаги, металлов, кожи, резины, стекла, заливки экспонатов, применения синтетич. полимеров в качестве загустителей, клеев для липких лент, инсектицидных клеев и др. Начало см. РЖХим, 1956, 63155. Л. П.

76360. Исследование вязкости перхлорвиниловых клеевых растворов в зависимости от состава растворителей и концентрации клея. Сапегин Ф. А., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, **25**, 48—79

Изложены результаты работ по изучению вязкости р-ров перхлорвиниловых клеев, применяемых в обувном произ-ве. Изучено влияние исходной вязкости смолы, отдельных р-рителей и их смесей для разных конц-ий клеев, сравнительное определение вязкости тремя типами вискозиметров, изменение вязкости клеев при их хранении. Клеевые р-ры, содержащие значительное кол-во ацетона, отличаются низкой вязкостью, при применении этилацетата (**I**) и бутилацетата (**II**) или при их преобладании в составе смеси р-рителей получаются более вязкие клеевые р-ры. Введение до 30% бензина снижает вязкость как ацетоновых, так этилацетатных клеевых р-ров. Введение бо́льших кол-в бензина одновременно с **I** и **II** в конц. клеевые р-ры резко повышает их вязкость вплоть до образования гелей. При высоких конц-иях клеев **I** дает более вязкие р-ры, чем **II**. При хранении меньше изменяется вязкость малоконцентрированных р-ров. При высокой исходной вязкости смолы, растворенной в **I** или **II**, при хранении р-ров вязкость их повышается, а в некоторых случаях р-ры переходят в гелеобразное состояние. Из трех методов определения вязкости, по погружению стержня с поплавком, по истечению объема клея (вискозиметр ФЭ-36) и по подъему пузырьков воздуха в трубке наиболее удобным и точным оказался последний, который рекомендуется для применения. Одновременно приводятся коэфф. для пересчета результатов определения вязкости по одному из этих методов на вязкость по другим двум. Приведена методика определения вязкости перхлорвиниловых клеев по скорости прохождения пузырька воздуха через слой клея. И. Э.

76361. Механические испытания и проверка конструкционных клеев. Гринсфелдер, Ко, Гопкинс (Mechanical testing and inspection of structural adhesives. Grinsfelder H., Coe B., Hopkins R. P.), ASTM Bull., 1953, № 194, 62—66 (англ.)

Рассмотрено значение отдельных факторов, влияющих на результаты испытаний прочности склейки, и предложены статистич. методы оценки прочности склейки, позволяющие уменьшить число испытаний, связанных с разрушением образцов. С. С.

76362. Клеи для склеивания слоистых и других конструкционных материалов. Я с у д а (合板と合材の接着. 安田貞次), プラスチックス, Пу́расутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 4, 14—19 (япон.)

Описано применение мочевиноформальдегидных смол для изготовления клеев, приведены физ.-мех. свойства их. В. И.

76363. Замазки из синтетических смол в химическом аппаратостроении. Х ь ю з (Synthetic resin cements im chemical plant construction. H u g h e s H.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, **23**, № 53, 219—235 (англ.)

Приведены типичные рецептуры замазок из синтетич. смол (фенольных и фурфурольных), инертных наполнителей (китайской и пластичной глины, $BaSO_4$, TiO_2, кислотостойкой кирпичной муки, кварцевой муки, сажи, кокса, графита) и отвердителей (органич. к-т, хлорангидридов, к-т или солей аминов и неорганич. к-т), стойких к действию разб. к-т и щелочей, органич. в-вам и пригодных для применения при рабочей т-ре $> 100°$. Фенолформальдегидные смолы для замазок получают конденсацией 1 моля фенолов с 1,75 молями формальдегида при т-ре $\sim 100°$ в присутствии Na_2CO_3 или $NaOH$. Фенолфурфурольные смолы получают нагреванием 1 моля фенола с 1,5 молями фурфурола в присутствии 5% Na_2CO_3 (от фенола), с последующей нейтр-цией и промывкой образующейся сырой смолы. Для повышения щелочестойкости замазок из фенолфурфурольной смолы добавляют фуриловый спирт и дихлоргидрин. Л. П.

76364. Мочевиноформальдегидные смолы (сведения о пластмассах для электротехников). М и к и (機械電氣技術者のためのプラスチックスユリア樹脂. 参木義雄), プラスチックス, Пу́расутиккусу, Japan Plastics, 1955, 1956, **7**, № 2, 49—56 (япон.)

Обзор хим., физ. и механич. свойств мочевиноформальдегидных смол и методов их переработки. Подробно освещены электроизоляционные свойства аминопластов и приведены примеры использования их для изготовления электроизоляционного оборудования. В. И.

76365. Машины для обработки пластмасс. Х а с и м о т о (プラスチックスの加工機械. 橋本宇一), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 5, 1—3 (япон.)

Краткий обзор. Н. Л.

76366. Прессы для переработки пластмасс. К о б а я с и, И к а в а (壓縮成型機. 小林正二, 井川政已), プラスチックス, Пу́расутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 5, 21—29 (япон.)

Дана общая характеристика выпускаемых в Японии прессов для формовки изделий из термореактивных пластмасс, а также указаны цены прессов различных типов и марок. В. И.

76367. Высокочастотная сварка. Д ж о н с о н (Electronic heat sealing. J o h n s o n R e i n o), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 425—426 (англ.)

Кратко описано оборудование для ВЧ-сварки пластмасс (генератор ВЧ, прессы, штампы, три типа машин для автоматич. сварки, приспособление, предотвращающее образование электрич. дуги при сварке и др.) и техника ВЧ-сварки. Указано влияние отдельных факторов (природы пластика, толщины материала, наличия лакового покрытия, конструкций изделия и др.), на производительность и качество сварки. Библ. 3 назв. Л. П.

76368 К. Роль пластмасс в текстильной и кожевенной промышленности. Ф у р н ь е, Т а т ю (Le rôle des matières plastiques dans le textile et le cuir. F o u r n i e r M a u r i c e, T a t u H e n r i. Paris, ed. Amphora, 1955, 270 p., 1 600 fr.) (франц.)

76369 К. Силиконы и их применение. М а к - Г р е г о р (Les silicones et leurs emplois. M a c G r e g o r R o b R o y. Trad. de l'angl. Paris, Eyrolles, 1955, 307 p., ill., 2 500 fr.) (франц.)

76370 П. Способ получения полимеров (Procédé de production de polymères) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1087197, 22.02.55 [Ind. chim., 1955, **42**, № 461, 400 (франц.)]

К твердому порошкообразному полимеру постепенно добавляют в реакторе при непрерывном перемешивании мономер, содержащий катализатор полимеризации Способ, в частности, применим для полимеризации акрилонитрила, винилхлорида и винилиденхлорида. Я. К.

76371 П. Способ полимеризации олефинов в двухфазной системе и получаемые полимеры (Process for polymerizing olefinically unsaturated compounds in a two-phase system and the resulting polymers) [N. V de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 721290, 5.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 146 (англ.)]

Через воду, содержащую эмульгатор и катализатор, пропускают (без механич. перемешивания) мономер в виде газообразной струи с такой величиной пузырьков, чтобы $\leqslant 25\%$ (предпочтительно $\leqslant 10\%$) пузырьков поглощалось водн. фазой. Пузырьки поднимаются в водн. фазе в силу меньшего уд. веса, образуя непрерывный верхний газовый слой, который рециркулирует. В приведенных примерах полимеризуют этилен при 70° и 650 *ат* (или 80° и 40 *ат*) и винилхлорид при 56° и 4 *ат*. Я. К.

76372 П. Способ полимеризации мономеров винилиденового типа или их смесей. Л а й т ф у т (Verfahren zum Polymerisieren eines polymerisierbaren, eine Vinyliden-Gruppe enthaltenden Monomeren oder einer Mischung solcher Monomeren. L i g h t f o o t W i l l i a m J.) [United States Rubber Co.]. Пат. ФРГ 929508, 25.07.55

Способ полимеризации винилиденовых мономеров (М) (автор называет «винилиденовыми» мономеры, содержащие группу $CH_2 = C<$, независимо от наличия заместителей), образующих полимеры, нерастворимые в М (напр., акрилонитрила, винилхлорида, -бромида или винилиденхлорида), смесей этих М или их смесей с М другого характера (стиролом, *n*-метилстиролом, винилацетатом или -бутиратом, винилэтиловым или -изобутиловым эфирами, метилакрилатом, метил- или изобутилметакрилатом) отличается тем, что жидкие М диспергируют в форме мелких однородных капель с помощью перемешивания в водн. среде, содержащей растворимый в воде, но нерастворимый в М или полимере катализатор полимеризации (персульфат, или перацетат щел. металла) при 25—100° и давлении, незначительно превышающем давление насыщ. паров смеси М. Образующийся полимер должен быть нерастворим в смеси М. Подобным путем полимеризуют винилхлорид при 40—55°. В сосуд емк. 1 *л* загружают р-р 1 *г* $K_2S_2O_8$ в 300 *г* дистилл. воды, 94,7 *г* охлажд. винилхлорида и 5 *г* изобутилметакрилата; смесь встряхивают 22 часа при 55°; выход полимера в виде гранул составляет 95% от загруженного М. А. Ж.

76373 П. Влагостойкие пленки (Moisture-proof film) [British Cellophane Ltd.]. Австрал. пат. 166844, 23.02.56

Доп. к австрал. пат. 148921. Усовершенствование процесса состоит в том, что применяемая для нанесения на пленку водн. дисперсия полимера или сополимера винилиденхлорида имеет pH водн. фазы в пределах от 4 до 14. А. Ж.

76374 П. Производство смол из производных акриловой кислоты. К р о ф о р д, С е к к е р (Manufacture of resionous products from acrylic acid derivatives. C r a w f o r d J. W. C., S e c k e r J. S.) [Imperial

Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 711423, 30.06.54 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 2, 1368 (англ.)]

Предложен процесс получения низших алкиловых эфиров α-хлоракриловой к-ты и их полимеров. Эти эфиры отделяют перегонкой от гидразинового производного, у которого один или оба атома H одной из аминогрупп замещены остатком RCO—, где R — органич. радикал, свободная аминогруппа или аминогруппа, у которой один или оба атома H замещены органич. радикалом. Так, 500 вес. ч. желтого перегнанного метил-α-хлоракрилата обрабатывают 100 вес. ч. 10%-ного р-ра семикарбазида в CH_3OH и 0,1 вес. ч. *трет*-бутилкатехина (ингибитор) и после 15-часового стояния оранжево-желтую жидкость перегоняют в атмосфере N_2. Полученный бесцветный эфир (т. кип. 56°/50 *мм*) полимеризуют в запаянной трубке в атмосфере N_2 под действием света и затем при 120° в течение 24 час. Получают бесцветную смолу. Я. К.

76375 П. Отверждение продуктов конденсации эпоксидных соединений (Hardening ethoxyline condensates) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 162566, 5.05.55

Твердые смолы получают из продуктов конденсации эпоксидных соединений, у которых среднее число эпоксигрупп в молекуле > 1, применяя для отверждения соли аминов и жирных к-т в таком кол-ве, чтобы число атомов N аминогруппы составляло 0,05—0,85 на одну эпоксигруппу. Ю. В.

76376 П. Способ получения сложных полиэфиров (Procédé de préparation de polyesters) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vormals Meister Lucius & Bruning]. Франц. пат. 1085319, 31.01.55 [Ind. chim., 1955, 42, № 461, 400 (франц.)]

Полиэфиры высокого мол. веса получают нагреванием многоосновных карбоновых к-т с циклич. эфирами многоатомных алифатич. спиртов и летучих многоосновных минер. к-т, напр., с карбонатами или сульфитами диолов. Катализаторами р-ции служат H_2SO_4, ароматич. сульфокислоты и т. д. Б. К.

76377 П. Полиэфиры (Polyesters) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Австрал. пат. 163532, 7.07.55

Способ произ-ва высокополимерных полиметилентерефталатов состоит в поликонденсации *бис*-(оксиалкил)-терефталата в присутствии катализатора — соединения сурьмы, растворимого в реакционной смеси. Б. К.

76378 П. Фенольные смолы. Хак (Phenolic resins. Huck Rodney M.), Пат. США, 2715114, 9.08.55

1 моль одноатомного фенола (фенола, крезолов или ксиленолов) нагревают с 0,75—0,85 моля альдегида (фурфурола или алифатич. насыщ. незамещ. альдегида с 1—4 атомами C) при pH 8—11 и 90—110° в течение 15—30 мин. Смесь охлаждают до 40—50°, устанавливают pH среды в пределах 1—3, завершают процесс при 60—110° и обезвоживают продукт р-ции. Получается плавкая смола. А. Ж.

76379 П. Набухающая композиция для покрытий, связующее и способ его получения. Гилкрист, Харруп, Хендриксон, Рехор (Intumescent coating composition, and binder and process therefor. Gilchrist Allan E., Harrup Laurence D., Hendrickson Robert C., Rehor Donald T.) [Glidden Co.]. Пат. США. 2722523, 1.11.55

Способ получения термореактивного растворимого в воде связующего состоит в том, что водн. р-р, содержащий многоатомный спирт (сорбит, маннит, глицерин, пентаэритрит, сахарозу, моно-, ди-, три- или тетраэтиленгликоль, пропилен- или бутиленгликоль) и альдегид (формальдегид, ацетальдегид, параформ или их смеси) обрабатывают амидом к-ты (мочевиной, амидами монокарбоновых или оксикарбоновых к-т жирного ряда, содержащих ⩾18 атомов C или диамидов дикарбоновых или оксидикарбоновых к-т, содержащих 2—36 атомов C). После введения амида смесь подщелачивают до pH 8, кипятят до завершения конденсации, подкисляют до pH 4,5—5,0, отгоняют воду до тех пор пока теоретич. содержание твердых в-в в остатке не достигнет ⩾60% и полученный остаток не будет иметь вязкость между Z_2 и Z_4 по Гарднер — Холдту, после чего продукт нейтрализуют щелочами или щел.-зем. основаниями до pH 7—8 и охлаждают. А. Ж.

76380 П. Кетондиариламиновые смолы (Ketone-diarylamine resins) [United States Rubber Co.]. Австрал. пат. 163451, 7.07.55

Дифениламин и мол. избыток ацетона конденсируют при 275—310° в автоклаве в присутствии катализатора — Br_2, I_2 или соединений, их содержащих. Продукт конденсации имеет вязкость при 30° 1—100 *пуаз*. Б. К.

76381 П. Промежуточные продукты для производства полиимидов. Грешам, Нейлор (Polyimide intermediates. Gresham William F., Naylor Marcus A., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2712543, 5.07.55

Патентуются: 2,2-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)-пропан и его диангидрид. Б. К.

76382 П. Способ получения суперполиамидов. Хентрих, Кайзер (Verfahren zur Herstellung von Superpolyamiden. Hentrich Winfried, Kaiser Wilhelm Jakob) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.] Пат. ФРГ 926757, 25.04.55

Способ получения суперполиамидов из ε-аминокапроновой к-ты, капролактама или их смесей с другими, образующими полиамиды в-вами отличается тем, что исходный капролактам получают из фурфурола по схеме: фурфурол → фурфуракриловая к-та (нагреванием с CH_3COONa и $(CH_3CO)_2O$, выход 80—90%) → 3-оксопимелиновая к-та (обработкой HCl в среде бутанола; выход дибутилового эфира 3-оксопимелиновой к-ты ~83%) → пимелиновая к-та (гидрированием H_2 в присутствии Cu-Ni-Mn-катализатора и NaOH и омылением; выход пимелиновой к-ты 68%) → циклогексанон (нагреванием в присутствии оксалата Fe; выход ~50%) → циклогексаноноксим → капролактам (обработкой олеумом р-ра оксима в перхлорэтилене, выход 90%). Приведены лабор. методики получения указанных продуктов. А. Ж.

76383 П. Способ получения высокомолекулярных соединений типа полиамидов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyamidverbindungen. Schlack Paul) [Farbwerke Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 925497, 24.03.55

Соединения типа полиамидов получают при взаимодействии в-в, содержащих в молекуле по крайней мере один остаток карбаминовой к-ты, этерифицированной OH-содержащими соединениями бензольного ряда или енольного характера, и в-в, содержащих способные к ацилированию NH_2-, OH- или SH-группы, или COOH-группы. Для указанной цели используют с одной стороны дифункциональные эфиры карбаминовых к-т с ароматич. OH-содержащими соединениями, в частности галоидированными в ядре, а также эфиры карбаминовых к-т и твердых при ~ 20° OH-содержащих соединений, и с другой стороны — диамины, гликоли или дикарбоновые к-ты. При р-ции можно применять катализаторы. 1 моль гексаметилендиизоцианата смешивают с 2,5 ч. C_6H_5OH. Полученный диуретан смешивают с 1 молем 1,4-бутандиола и 0,005 моля C_6H_5OLi, нагревают 3 часа при 160° и отгоняют выделившийся фенол в вакууме, под конец с продувкой азота. Смола имеет т. пл. ~ 175° и способна образовывать нити из расплава. А. Ж.

76384 П. Способ получения высокомолекулярных полиамидов с полисульфидными группами в цепи. Шлак (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyamiden mit Polysulfidgruppen in der Kette.

Schlack Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 928733, 10.06.55

Способ состоит в том, что соли многоосновных органич. тиосерных к-т, содержащих в молекуле одну или несколько амидных групп (особенно *бис*-тиосерные к-ты) обрабатывают растворимыми сульфидами или полисульфидами щел. металлов при обычной или несколько повышенной т-ре в водн. среде. В качестве исходных продуктов можно применять в-ва, содержащие группу $-N(R)-SO_2-$, где R — H или алкил, причем группировка $-SO_2-$ связана второй валентностью с атомом C или N, а также соединения с гидразидной группой (особенно вторичной) или содержащие, наряду с амидной группой основной атом N. Кроме амидсодержащих тиосерных к-т, в р-цию можно вводить соли многоосновных тиосерных к-т, не содержащих амидных групп. Процесс можно проводить в среде, вызывающей набухание полимера. Исходными продуктами для получения солей тиосерных к-т являются амидсодержащие дигалоидопроизводные, в числе которых названы N, N′-ди-(ζ хлоргексил)-диамид пимелиновой к-ты (из пимелиновой к-ты и хлоргексилизоцианата (I) нагреванием при 120° до окончания выделения CO_2, перекрист. из ацетона, т. пл. 85—86°); N, N′-ди-(ζ-хлоргексил)-диамид себациновой к-ты (из себациновой к-ты и I, перекрист. из сп., т. пл. 110°); ди-δ-хлорбутиловый эфир N, N′-гексаметилен-*бис*-карбаминовой к-ты (из гексаметилендиизоцианата и δ-хлорбутилового спирта, перекрист. из сп., т. пл. 91—93°); диэфир ζ-хлоргексилкарбаминовой к-ты и тетраметиленгликоля (из тетраметиленгликоля и I, перекрист. из сп., т. пл. 84—86°); N, N′-ди-(ζ-хлоргексилкарбаминил)-пиперазин (из пиперазина и I, перекрист. из диоксана, т. пл. 116—117°); димочевина ф-лы $[Cl(CH_2)_6NHCONH(CH_2)_3]_2N(CH_3)$ (из N-метил-N-ди (γ-аминопропил)-амина и I, т. пл. 79°; N, N′-ди-(ζ-хлоргексил)-гексаметилендисульфамид (II) (из гексаметилендисульфохлорида и ζ-хлоргексиламина, перекрист. из толуола, т. пл. 135—136°); Na-соль *бис*-тиосерной к-ты (из II и $Na_2S_2O_3$ т. пл. 218°); N, N′-дихлорацетилгексаметилендиамин (из гексаметилендиамина и метилхлорацетата, т. пл. 117—118°); N, N′-ди-(δ-хлорвалероил)-гидразин (из гидразина и δ-хлорвалероилхлорида по Шоттен-Бауману, т. пл. 136—137°). Напр., 0,2 моля N, N′-ди-(ζ-хлоргексил)-мочевины (из I и водн. ацетона, перекрист. из CH_3OH, т. пл. 79°) кипятят с 0,44 моля $Na_2S_2O_3$ и 600 *мл* 40%-ного спирта в течение 19 час. К прозрачному р-ру добавляют 0,4 моля Na_2S при ~20°. Выпавшую полимочевину ф-лы $[-S(CH_2)_6NHCONH(CH_2)_6S-]_x$ фильтруют и промывают кипячением с водой. Смола имеет т. пл. 142—153°, относительную вязкость 1,48, способна образовывать нити и может быть переработана в изделия прессованием или литьем под давлением. А. Ж.

76385 П. Способ получения полидиметилсилоксандиолов. Уоррик (Method of preparing dimethylpolysiloxane diols. Warrick Earl L.) [Dow Corning Corp.] Канад. пат. 510696, 8.03.55

Способ состоит в том, что полностью конденсированный полидиметилсилоксан нагревают в присутствии водяного пара (взятого в кол-ве ≥ 1,6 мол. % от полимера или в молекулярном соотношении 1 : 1) при 200—400° и повышенном давлении. В результате образуются диолы ф-лы $HO[(CH_3)_2SiO]_x H$, где x имеет в среднем значения от 5 до 61. А. Ж.

76386 П. Сернокислая полимеризация диорганосилоксанов. Мак-Грегор, Уоррик (Sulphuric acid polymerization of diorgano siloxanes. McGregor Rob R., Warrick Earl L.) [Corning Glass Works.]. Канад. пат. 515205, 2.08.55

Способ полимеризации жидких дегидратированных полидиорганосилоксанов, содержащих только 2 органич. радикала у каждого атома Si, состоит в том, что полидиорганосилоксан, который содержит один алкильный и второй алкильный или арильный радикал, смешивают с H_2SO_4 и проводят р-цию при т-ре < 250°, наблюдая за ходом процесса по увеличению вязкости. Этим путем полимеризуют жидкие дегидратированные полидиметилсилоксаны, полидибутилсилоксаны или фенилэтилциклотрисилоксан (последний при 100—250°). А. Ж.

76387 П. Способ полимеризации диорганозамещенных силоксанов. Ницше, Вик (Verfahren zur Polymerisation von im wesentlichen diorganosubstituierten Siloxanen. Nitzsche Siegfried, Wick Manfred) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 930481, 18.07.55

Способ полимеризации диорганозамещенных (диметил-, метилалкил- или метиларилзамещенных) силоксанов с образованием жидких или твердых эластичных материалов, пригодных для изготовления каучука, состоит в том, что исходные продукты обрабатывают соединениями, содержащими P и N — фосфонитрилгалогенидами или азотсодержащими производными фосфористой или фосфорной к-ты, замещенными при N органич. радикалами и (предпочтительно) содержащими также атомы галоида. Эти в-ва имеют ф-лы $R(R')NPX_2$, $R(R')NP = NR''$, $R(R')NP(=O)X_2$, $R(R')NP(=O) = NR''$ или $(PNX_2)_n$, где R, R′ и R″ — H, алкил, арил, или аралкил, X — галоид и n — целое число ≥ 3. Процесс проводят при 20—150°; кол-во фосфорных соединений составляет 0,1—10 вес. % от полимера. 100 *г* жидкого полидиметилсилоксана с вязкостью 100 000 *сстокс* смешивают с р-ром 0,5 *г* $C_6H_5NHP = NC_6H_5$ в 5 *мл* толуола и нагревают 24 час. при 150°. Образуется эластичный гель, хорошо перерабатывающийся в каучук. А. Ж.

76388 П. Термостабильные полибензилсилоксаны и их получение. Айлер (Thermally stable benzyl silicone polymer and process. Iler Ralph K.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Канад. пат. 513910, 21.06.55

Термостабильный полимер содержит > 1, но < 1,5 бензильного радикала на каждый атом Si и образуется при гидролизе смеси бензилтрихлорсилана с другим бензилхлорсиланом, с последующей конденсацией продуктов гидролиза. А. Ж.

76389 П. Способ получения смол из полисилоксанов. Берберик, Андерсон (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Produkten aus Polysiloxanen. Berberich Leo Joseph, Anderson Orville Emmett) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. ФРГ. 923334, 10.02.55

Способ получения смол из полисилоксанов отличается тем, что 50—99 вес. ч. полифенилалкилсилоксана смешивают с 1—50 вес. ч. жидкого, гидрированного по крайней мере на 40% дифенилбензола и смесь подвергают термообработке с целью дальнейшей полимеризации. Применяют полимеры, содержащие ≥ 20% C_6H_5-групп (от общего числа алкильных и C_6H_5-групп), и в частности полифенилметилсилоксаны. Смоляную композицию можно наносить на ткани из неорганич. волокон; после термообработки получаются прочные и эластичные электроизоляционные материалы типа лакотканей. Пропитанную ткань можно также прессовать для изготовления фасонных изделий. Материал обладает лучшей эластичностью в сравнении с таковым, полученным без добавки дифенилбензола. А. Ж.

76390 П. Полиорганосилоксановые эластомеры, содержащие окись или перекись цинка и двуокись кремния. Уоррик (Siloxane elastomers containing zinc oxide or zinc peroxide and silica. Warrick E.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США, 2718512, 20.09.55

Композиция содержит полидиорганосилоксан с вязкостью ≥ 5000 *сстокс* при 250°, двуокись кремния, вулканизующий агент типа органич. перекиси и 0,0625—10 вес. ч. (на 100 вес. ч. полимера) окиси или перекиси

Zn. Полидиорганосилоксан имеет у каждого атома Si 1,9—2 органич. (алкильных, фенильных или ф-лы $(CH_3)_3SiCH_2$–) радикала, причем ≥ 50% общего числа радикалов составляют алкильные группы. А. Ж.

76391 П. Полиорганосилоксановые смолы, содержащие метильные и фенильные радикалы, связанные с атомом кремния, и слоистые материалы. Кларк (Siloxane resins containing methyl and phenyl bonded to silicon and laminates. Clark Horald A.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2718483, 20.09.55

Патентуемая смола содержит (в мол. %): 4,5—17 дифенилсилоксановых звеньев, 22—55 монофенилсилоксановых звеньев и 40—65 монометилсилоксановых звеньев. А. Ж.

76392 П. Аллилароксидихлорсилан, способ его получения и применение для обработки стекла. Эриксон, Сильвер (Allylaroxydichlorosilane and method of its preparation and application to glass. Erickson Porter W., Silver Irving) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2720470, 11.10.55

Способ обработки стекла, используемого для усиления пластиков, состоит в том, что освобожденное от замасливателя стекло обрабатывают избытком р-ра аллилароксидихлорсилана в безводн. неполярном р-рителе, удаляют избыток р-ра, смачивают стекло водой и высушивают. Ароматич. группа аллилароксидихлорсилана имеет структуру одинарного бензольного ядра. А. Ж.

76393 П. Аминоальдегидные смолы, модифицированные полиорганосилоксанами (Silicon-modified aminealdehyde resins) [Standard Telephones and Cables Pty. Ltd.]. Австрал. пат. 164710, 8.09.55

Композиция содержит продукт р-ции аминоальдегидного производного и силана, содержащего по крайней мере одну функциональную группу. А. Ж.

76394 П. Кремнийорганические полиэфиры. Спейер (Organosilicon polyesters. Speier John Leopold, Jr) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 510695, 8.03.55

Способ получения кремнийорганических полиэфиров состоит в том, что в-во ф-лы $ACH_2(R_2SiO)nSiR_2CH_2A$ [A — ацилоксигруппа, R — углеводородный (алкильный или арильный) радикал и *n* — положительное целое число], обрабатывают многоосновной к-той, удаляя образующуюся в результате р-ции карбоновую к-ту. В качестве исходных в-в указаны симм. *бис*-(ацетоксиметил)тетраметилдисилоксан и симм. *бис*-(ацетоксиметил)диметилдифенилдисилоксан. Образующуюся уксусную к-ту удаляют по мере ее выделения. А. Ж.

76395 П. Пластификаторы на основе эфиров каприловой и каприновой кислот (Caprylic-capric ester plasticiser) [E. F. Drew & Co., Inc.]. Англ. пат. 713355, 11.08.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 11, 507-508 (англ.)]

Пластификаторы для синтетич. смол состоят из смеси полиэтиленгликолей, почти полностью этерифицированных смесью жирных к-т (80,5—92% каприловой, 5—15% каприновой, 0,8—3% капроновой и 0,1—1,5% лауриновой). Смесь полиэтиленгликолей содержит 75—95% триэтиленгликоля, 4—20% диэтиленгликоля (лучше ~5%) и 1—5% высших полиэтиленгликолей. Эти пластификаторы (названные SC-пластификаторами) пригодны для пластификации полимеров и сополимеров винилхлорида; снижают т-ру хрупкости до —60°, имеют хорошие технологич. характеристики и могут быть использованы для пластификации неопрена и нитрильных каучуков. Ю. В.

76396 П. Поливинилгалогениды, пластифицированные диэфирами кислотных производных 2-бензотиазолилмеркаптана. Даццн (Vinyl halide polymers plasticized with diesters of acid derivatives of 2-benzothiazolyl mercaptan. Dazzi Joachim) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2725364, 29.11.55

В составе композиции находится полимер, содержащий ≥70% связанного винилхлорида и ≤30% совместимого с ним и полимеризующегося мономера, и 2-бензотиазол, замещенный у внеядерного атома С группой — SCH(COOR″)CH_2COOR′, где R′ и R″ — одновалентные алифатич. углеводородные радикалы, содержащие (каждый) 3—12 атомов С или оксауглеводородные радикалы, содержащие (каждый) 3—12 атомов С и О. А. Ж.

76397 П. Способ производства содержащих пигменты изделий из плавких синтетических линейных полимеров (Procédé de production de produits conformés pigmentés à partir de superpolymères linéaires synthétiques fusibles) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1072440, 13.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 313 (франц.)]

Для введения пигментов (напр., TiO_2 или органич. пигментов) в плавкие синтетич. линейные полиамиды без образования агломератов к полимерам или исходным продуктам добавляют те же или другие полимеры (предпочтительно с более низкой степенью полимеризации), содержащие значительные кол-ва (≥50%) пигмента. Я. К.

76398 П. Тиодипропионаты — антиоксиданты для полиэтена. Гриббинс (Thiodipropionates-polythene antioxidants. Gribbins Myers F.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516282, 6.09.55

Композиция содержит полиэтилен (напр., твердый полиэтилен с мол. в ≥4000) и небольшое кол-во эфира β-тиопропионовой к-ты с линейной структурой ф-лы $ROOCCH_2CH_2SX$ (R — углеводородный радикал, содержащий > 3 атомов С, и X — углеводородный радикал, который может также содержать атомы O, S, O и S или N и S). Так, напр., композиция содержит полиэтилен и 0,001—5 вес. % дилаурил β-тиодипропионата или 0,005—2 вес. % дистеарил β-тиодипропионата. А. Ж.

76399 П. Способ получения светостойкого полистирола (Procédé de préparation de polyméres de styrolène résistant à la lumière) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1087127, 21.02.55 [Ind. chim, 1954, **42**, № 461, 400 (франц.)]

Мономер полимеризуют в присутствии соединений типа диэтиленгликольбутилового эфира, продукта р-ции дипропилкрезола с окисью этилена и т. п. Я. К.

76400 П. Стабилизация хлорсодержащих высокомолекулярных соединений. Эккельман, Лёфлер (Stabilisieren von chlorhaltigen hochmolekularen Verbindungen. Eckelmann Alfred, Löffler Karl) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld.]. Пат. ГДР 5482, 11.10.54

Хлорсодержащие высокомолекулярные соединения, их р-ры и суспензии стабилизуют добавками основных или амфотерных соединений, содержащих группу —C(X—) = N—, где X — O,S или NR и R — H, алкил или арил. Такими в-вами могут быть, напр. амидины, амидоксимы, имидазолины, имидазолы, имидоэфиры, имидотиоэфиры, оксазолы, оксазолины, тиазолы, тиазолины, пиримидины с алифатич. или ароматич. остатками, не замещ. NH_2-группами. Кол-во стабилизатора составляет 1—3% от полимера. С. К.

76401 П. Способ стабилизации поливинилгалогенидов (Procédé de stabilisation de polymérisats vinyliques halogénés) [Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel & Co] Франц. пат. 1086182, 10.02.55 [Ind. chim., 1955, **42**, № 461, 400 (франц.)]

В полимеры вводят нейтр. или основные соли полиэфиров или полиамидов этилен-1,2-дикарбоновой к-ты, спиртовые или аминные остатки которых содержат ≥10 атомов С. Я. К.

76402 П. Оловоорганические соединения и смеси, содержащие их. Уэйнберг (Organo tin compounds and compositions containing same. Weinberg El-

liot L.) [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2715111, 9.08.55

Патентуется алкидная смола, в цепи которой содержатся атомы Sn, связанные с атомами O алкидной смолы и одновременно с двумя углеводородными радикалами. Патентуется также галоидвинильная смола, содержащая указанную выше алкидную смолу, в кол-ве, достаточном для стабилизации. А. Ж.

76403 П. Винилхлоридные смолы, стабилизированные смесью, содержащей фенолят и соли поливалентного металла и жирной кислоты. Лейстнер, Хеккер (Vinyl chloride resins stabilized with a mixture containing a phenolate and a polyvalent metal salt of a fatty acid. Leistner William E., Hecker Arthur C.). Пат. США 2716092, 23.08.55

Пластическая композиция состоит из поливинилхлорида и равномерно распределенного в пластике стабилизатора, который представляет собой смесь фенолята бария, имеющего 4—24 атомов C в углеводородном заместителе ароматич. ядра, и Cd-соли жирных к-т, содержащих 6—18 атомов C. Б. К.

76404 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные простыми эфирами гликолей. Стантон, Элерс (Acrylonitrile polymers stabilized with certain glycol ethers. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2715112, 9.08.55

Композиция содержит полимер, имеющий в своем составе ⩾60 вес. % связанного акрилонитрила, полимеризованного совместно с другим моноолефиновым соединением и 1—20 вес. % стабилизатора — эфира гликоля ф-лы $ROCH(X)CH_2OCH_2CH(X)OR'$, где X — H или CH_3, R — CH_3 или C_2H_5 и R′ — H, CH_3 или C_2H_5. А. Ж.

76405 П. Акрилонитрильные полимеры, стабилизированные формалями и ацеталями. Стантон, Элерс (Acrylonitrile polymers stabilized with certain formals and acetals. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2716095, 23.08.55

Композиция состоит из полимера, содержащего ⩾60 вес. % связанного акрилонитрила и ⩽40 вес. % сополимеризуемого моноэтиленового соединения, и содержит в качестве стабилизатора 1—20 вес. % соединения ф-лы $XCH_2CH_2OCH(R)OCH_2CH_2X$, где R — H или CH_3, а X — H, Cl, —OCH_3, —OC_2H_5, —$OC_2H_4OCH_3$ и оба одинаковы. Б. К.

76406 П. Смеси смол с синтетическими каучуками (Resin and synthetic rubber mixtures) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 721340, 5.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 157 (англ.)]

Твердая пластмасса с повышенной прочностью к удару состоит из смеси 70—95 ч. поливинилацеталевой смолы (содержащей ⩽25% оставшихся звеньев поливинилацетата и поливинилового спирта) и 5—30 ч. СК (полибутадиена или сополимеров бутадиена с акрилонитрилом, стиролом, алкилакрилатом или метакрилатом, диэтилфумаратом, винилпиридином или винилхлоридом). Модуль упругости композиции составляет > 7000 *кГ/см²*. С. К.

76407 П. Слоистые материалы. Маллен (Laminated materials. Mullen William T.). Пат. США 2695854, 30.11.54

Водонепроницаемый многослойный листовой материал состоит последовательно из тонкого листа электролитич. меди, фольги из сплава Pb и двух листов креповой крафт-бумаги; все слои склеены между собой асфальтом; между бумажными листами для усиления находится слой стеклянного волокна. Материал легко гнется и сохраняет приданную форму. Я. К.

76408 П. Производство искусственных пленок (Fabrication de pellicules artificielles) [Imperial Chemical Industries Soc. An.]. Франц. пат. 1072735, 17.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1231 (франц.)]

Расплавленную пленку, полученную шприцеванием из синтетич. линейного суперполимера, пропускают сверху вниз через жидкий хладоагент между двумя цилиндрами, вращающимися в противоположных направлениях с одинаковой окружной скоростью. Хладоагентом служит вода, глицерин или смесь глицерина, предпочтительно с ⩽ 25 вес. % воды. Я. К.

76409 П. Способ получения водных дисперсий полиэтилена или других термопластичных полимеров. Шермессер, Шпиндлер (Process for the production of an aqueous dispersion of polyethylene or other thermoplastic polymer. Scheermesser W., Spindler W.). Англ. пат. 719320, 1.12.54 [Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 2, 62 (англ.)]

Пленки или защитные покрытия с улучшенными свойствами могут быть получены при применении водн. дисперсии полиэтилена или другого полимера, к которой добавлено органич. в-во, смешивающееся с водой, не растворяющее полимер и не взаимодействующее с ним, и которое может испаряться при т-ре ⩽200°. Такими в-вами являются одно- и многоатомные спирты или гетероциклич. соединения. Ю. В.

76410 П. Состав для выравнивания полов (Floor levelling compositions) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 714782, 1.09.54

Состав для выравнивания полов состоит из 76—80% песка и 15—19% эмульсии поливинилацетата. Эмульсия может содержать 40—55% твердого в-ва. Часть эмульсии (50%) может быть заменена асфальтовой эмульсией, содержащей 50—75% твердого компонента. В состав могут добавляться небольшие кол-ва воды, силиката Na, асбест и эмульгатор (Na-соль полимеризованной алкиларилсульфоновой кислоты). Ю. В.

76411 П. Слоистые материалы (Laminated structures) [Wingfoot Corp.]. Англ. пат. 718035, 10.11.54

Патентуются пенопласты, полученные нагреванием композиции, содержащей алкидную смолу, стирол, 2,4-толуилен-, гексаметилен- или дифенилметандиизоционат, перекись бензоила, воду и лаурилсульфонат Na. Алкидная смола получена из фумаровой или малеиновой к-ты и гликоля. Б. К.

76412 П. Стабилизированные галоидные соединения и приборы с их использованием. Берберик, Фридман (Stabilized halogenated compounds and apparatus embodying them. Berberich Leo J., Friedman Raymond) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 516387, 6.09.55

Диэлектрик для заливки конденсаторов содержит галоидированный ароматич. углеводород (напр., 50—60% хлорированного дифенила или хлорированного нафталина) и 0,1—10 вес. % (от галоидоуглеводородов) растворенного в нем и не проводящего тока ароматич. азосоединения (азобензола). Композиция может также содержать в небольшом кол-ве хлорированный ароматич. углеводород, понижающий т-ру замерзания смеси, напр. хлорированный бензол или хлорированный алкилбензол. А. Ж.

76413 П. Электрические провода и кабели. Пиллинг (Electric wires and cables. Pilling H. S.) [Cables & Plastics, Ltd]. Англ. пат. 730812, 1.06.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 9, 393 (англ.)]

На кабель последовательно наносят на червячном прессе оболочку из трех слоев. Внутренний слой оболочки состоит из полиэтилена, средний — из поливинилхлорида и наружный — из найлона. Ю. В.

76414 П. Смеси, содержащие полиорганосилоксаны (Silicone mixtrues) [General Electric Co.]. Австрал. пат. 163282, 23.06.55

Патентуется электрич. проводник, имеющий однород-

ное покрытие, которое состоит из смеси политетрафторэтилена и полиорганосилоксановой смолы. А. Ж.

См. также: Общие вопросы 75091—75094, 76415. Исходные продукты 76006. Физ-хим. исследования 75106—75112, 75119, 75121, 75122, 75132, 75133, 75140, 75143, 75145, 75148, 75153, 75154, 75177, 75476, 75667. Анализ 75401. Полимеризационные смолы: получение 76423, 76470, 76530; процессы полимеризации 75156—75158, 75160, 75161, 75163—75174, 75189, 75190, 75192, 75198, 75200; инициаторы 75159; применение 76142; обработка 76162, 76476; полиэфиры 75758, 76531. Кремнийорганич. смолы 74977, 75191, 75830, 76045, 76046, 76295, 76474. Фосфорсодержащие смолы 74982. Битумы 75941, 75942, 75945, 75955. Целлюлозные пластики 76505. Материалы 75691, 75827, 75829, 76291, 76296, 76297. Оборудование для произ-ва 76289

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

76415. Развитие пластических масс и лакокрасочная промышленность (рефераты докладов). Сириакс, Минес, Хаман, Грет, Хербертс (Kunststoffentwicklung und Lackindustrie. (Mit den Vortragsreferaten) Cyriax B., Mienes K., Hamann K., Greth A., Herberts K.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 6, 245—256 (нем.)

76416. Пленкообразование, свойства и старение пленок. Блэкмор (Film formation, film properties and film deterioration. Blackmore P. O.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1956, **39**, № 1, 9—38; Paint Technol., 1955, **19**, 215, 193—194 (англ.)

Сообщение о результатах 9-летнего изучения следующих свойств пленок: увеличение веса, растяжение и разрыв, ИК- и УФ-абсорбция, пожелтение и сохранение блеска, влагопроницаемость и пенетрация, пористость, молекулярное строение и окисляемость. Исследованы 3 типа связующих и 20 чистых масел и фталевых алкидов из 95%-ных чистых жирных к-т — олеиновой, линолевой, линоленовой и элеостеариновой. Масла приготовляли этерификацией к-т чистыми глицерином, пента- и дипентаэритритом. Образцы пигментировали 75% TiO_2 (рутил) и 25% ZnO в кол-ве ~30% от объема твердых в-в связующего, содержавшего Co- и Pb-сиккативы. Кол-во O_2, абсорбировавшегося при высыхании пленок, было непостоянным и зависело от условий сушки; последние в бóльшей степени влияли на увеличение веса пленок, чем хим. состав. Свойства растяжения и прочности на разрыв у пленок их технич. сортов алкидов ухудшались медленнее, чем из чистых алкидов; в последнем случае пигмент не влиял на изменение этой скорости, но у пленок из эфиров элеостеариновой к-ты и глицерина или пентаэритрита такое изменение происходило более медленно, чем у пленок из соответствующих эфиров линоленовой к-ты, так же как и у пленок из технич. алкидов против лаковых пленок из льняного масла. Пожелтение пленок всех эфиров и алкидов при выдержке на свету или в темноте зависело от природы их к-т, пожелтение увеличивалось в следующей последовательности к-т: олеиновая < линолевая < элеостеариновая < линоленовая; пожелтение в темноте значительно сильнее, чем на свету и непосредственно зависит от содержания масла — увеличивается для чистых эфиров и уменьшается для алкидов со слабо полимеризованным маслом, на свету это соотношение не обнаруживалось. Влияние на пожелтение различных типов многоатомных спиртов не установлено. Скорость и степень изменения блеска пленок не зависели от структуры, но блеск уменьшался в следующей последовательности к-т: линоленовая > линолевая > олеиновая > элеостеариновая. Алкиды способствовали более высокому блеску, чем соответствующие чистые эфиры. С увеличением степени ненасыщенности радикалов жирных к-т масла, влагопроницаемость пленок уменьшалась, она была ниже у пентаэритритовых эфиров и алкидов, чем у глицериновых эфиров и масел. Б. Ш.

76417. Реакционноспособные лаки. Киттель (Reaktionslacke. Kittel H.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 1, 16—18 (нем.)

Автор относит к реакционноспособным лакам полиизоцианатные системы (десмодюр — десмофены); системы этоксилиновых смол с аминами; ненасыщ. полиэфирные смолы (композиции стирола и др. подобных ненасыщ. компонентов); системы поливинилбутираль — тетраоксихромат — фосфорная к-та. Отверждаемые к-тами на холоду фенольные и мочевинные смолы автор не относит к реакционноспособным лакам. Н. А.

76418. Покрытия на основе десмофенов и десмодюров. Хебермель (Les vernis à base de Desmophen-Desmodur. Hebermehl R.), Chim peintures, 1955, **18**, № 12, 441—449 (франц.)

Подробно описаны св-ва полиуретановых покрытий на основе смесей десмофенов (гидроксилсодержащие эфиры) и десмодюров (полиизоцианата). Н. А.

76419. Полиамидноэпоксидные смолы.— (Polyamide-epoxy resins.—), Paint and Varnish Prod., 1954, **44**, № 11, 54—57, 128 (англ.)

Сравнительная характеристика лаковых покрытий на основе эпоксидных смол и смешанных полиамидноэпоксидных смол. Л. П.

76420. Лаки из кислого гудрона. Иванов К. А., Коданашвили В. А., Тр. Груз. политехн. ин-т, 1955, № 5 (40), 76—85 (рез. груз.)

Исследовали получение асфальтовых лаков из автолового кислого гудрона (I) — отброса сернокислотной очистки нефтяных дистиллатов. Проведены следующие опыты: 1) получение асфальта расслаиванием I кипячением с водой и продувкой воздуха через органич. часть при 280° без катализатора; 2) нагревание органич. части I без продувки воздуха и катализаторов; 3) окисление и полимеризация сырого I без предварительного вымывания водой. Приведены физ.-хим. св-ва полученных битумов, состав и св-ва 10 лаков. Лучшие защитные св-ва показал лак, содержавший 20 *г* битума с т. пл. 130°, 30 *г* олифы, 10 *г* канифоли и 30 *г* скипидара с уайт-спиртом (1 : 1). Повышение т-ры плавления органич. части масляных лаков повышает их защитные свойства. Безмасляные скипидарные лаки быстро набухали, но медленно разрушались. Органич. часть I с высокой т-рой плавления способствует получению лучших лаков, чем нефтяной битум. Испытан свежий автоловый гудрон, органич. часть I получали путем прямоточного многократного выщелачивания свежего гудрона водой до нейтр. р-ции при 60—65°. Испытаны 7 образцов лаков в атмосферных условиях, приведены результаты. Лаки из I имели удовлетворительную маслостойкость. Установлено, что из органич. части, получаемой после отмывки горячей водой I, можно варить лаки без продувки воздуха и термич. обработки. Лаки образуют прочные, эластичные, нелипкие, защитные и изоляционные покрытия. Б. Ш.

76421. Связующее для водных красок. Бейкер (Media for water paints. Baker J.), Paint Manufact., 1955, **26**, № 1, 23—24 (англ.)

Водные краски обычно выпускают в виде 4-х основных типов. Первые два типа образуют моющиеся покрытия, в составе связующего содержится масло; третий тип основан на связующем не содержащем масла (напр., на щел. казеинновом р-ре), образует моющиеся покрытия; четвертый тип дает немоющиеся, но прочные покрытия, обычно на основе клея. Краски, содержащие масло, несколько увеличивают стойкость покрытий к

мытью после 14 суток воздушной сушки. Связующее водн. красок содержит защитный коллоид (казеин), агент сгущения для увеличения вязкости водн. фазы (клей или производные целлюлозы и соли полиакрилатов), высыхающее масло или масляный лак, эмульгаторы, предохранительные в-ва для защиты от воздействия грибков и бактерий. Все эти в-ва диспергируют в воде до образования эмульсии; для жаркого климата должен быть подобран стабильный состав эмульсии. Б. Ш.

76422. **Дисперсионные и латексные краски. Леман** (Dispersions- und Latexfarben. Lehmann Albert), Chem. Rundschau, 1954, 7, № 13, 247—248 (нем.)

Общие сведения о дисперсионных и латексных красках. М. Г.

76423. **Последние достижения в области эмульсионной полимеризации винилацетата. Лакман, Хауэлл** (Latest development in vinyl acetate emulsion polymerization technique. Lukman John C., Howell Donald D.), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 12, 23—25 (англ.)

Предлагается новый метод получения поливинилацетата (I) для эмульсионных красок повышенного качества. Технология проведения эмульсионной полимеризации в данном случае отличается от обычной тем, что первоначальная загрузка мономера составляет 5—10% от общего его кол-ва, а 95—90% добавляются постепенно в течение 2—4 час. во время полимеризации. Это позволяет получать I с малым размером частиц (диам. 0,1 μ) и низким содержанием коллоидной части. Применение нового I дает возможность увеличения кол-ва вводимого в краску пигмента в 2 раза без снижения прочности пленок на разрыв. Покрытия красками на этом I, помимо повышенной водостойкости, отличаются высоким блеском и гладкостью. Для увеличения эластичности рекомендуется применять сополимеры винилацетата с акрилатами, виниловыми эфирами стеариновой, пропионовой, масляной к-т или с бутиловыми полными эфирами малеиновой, фумаровой кислот. К. Б.

76424. **Черные пигменты, полученные из сланцевых пород. Шаррен** (Les pigments noirs dérivés des roches schisteuses. Charrin V.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 3, 218—219 (франц.)

Описаны французские сланцевые породы — угольно-битумные, графитовые, шиферные, фосфатно-кальциевые,— которые можно использовать для получения черных пигментов. М. Г.

76425. **Новые пигменты и лаки. Фулон** (Neuere Pigmente und Lacke. Foulon A.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 7, 331—332 (нем.)

Пигмент светостойкого, насыщ. цвета от коричневого до черного, с большой красящей силой, мягкой и укрывистый, получают из р-ров Fe-солей путем осаждения $Fe(OH)_3$ небольшим избытком суспензии извести при добавлении водорастворимых соединений Mn, окислении первоначально выпадающего осадка воздухом и последующего дегидратирования осадка при прокаливании. К 150 *кг* отработанной (травильной) к-ты, содержащей 44 *кг* $FeCl_2$, прибавляют 2 *кг* $MnCl_2$, нагревают до 95° и осаждают 30%-ной суспензией $Ca(OH)_2$ до $pH = 8,5$ при окислении до соотношения $Fe(2+) : Fe(3+) = 1 : 4$. Осадок промывают, сушат и прокаливают при 800°. Получение свинцовых белил по французскому модернизированному, непрерывному способу может быть улучшено применением ультразвука, ускоряющего отделение пигмента. Осаждающиеся белила можно удалять из реакционной зоны при помощи скребков или шнека, в ходе процесса. Посредством продувания предварительно нагретой CO_2 с примесью горючего инертного газа свинцовые белила можно высушивать непосредственно в реакционной зоне. Для предотвращения седиментации в связующем смеси пигмента с $BaSO_4$ вследствие различного уд. веса компонентов рекомендуется применять высокоосновные, гидратированные соли (напр., основной Al-сульфат), высокоосновной силикат или гидратированные окиси металлов в р-ре Zn-тетрамина. Кислотные органич. красители (напр., ализарин), адсорбируемые минер. субстратами и образующие легко диспергируемые частицы колл. размерности, можно применять в качестве наполнителей для каучука и пластмасс. Применение Al-алкоголятов для ускорения сушки лаков и получения толстых, неморщинистых покрытий с высокой водостойкостью; применение для повышения прочности покрытий р-ров алкоксисолей, особенно при добавлении таких соединений, как эфиры кетокислоты или малоновой к-ты, т. е. в-в, способных образовывать енольные OH-группы. Применение Fe(3+)-алкоголятов, напр. Fe(3+)-бутилата в р-ре ксилола для ускорения сушки и получения более твердых, нежелтеющих лаковых покрытий. Б. Ш.

76426. **Влияние размера частиц на маслоемкость пигментов. Кауфман** (Der Einfluß der Teilchengröße auf das Ölaufnahmevermögen von Pigmenten. Kaufmann W.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 2, 45—46 (нем.)

За последние годы увеличилось применение для произ-ва лаков и красок высокодисперсных, микронизированных пигментов (П) с размером частиц порядка нескольких μ. Размол производят в высокоскоростных, струйных мельницах, которые дают более высокую степень размола, при сохранении структуры П. П, получаемые при размоле, имеют значительно бóльшую удельную поверхность, чем обычные П, и поэтому следовало бы ожидать, что они будут иметь и соответственно бóльшую маслоемкость. Однако, оказалось, что с увеличением дисперсности П, маслоемкость их не всегда увеличивается, а в отдельных случаях уменьшается. Маслоемкость выше у более высокодисперсных П, но только в том случае, если они до размола не имели больших объемов пор, как напр., сажа, маслоемкость которой составляла 145,2 после размола против 192,0 до размола, хотя величина частиц высокодисперсного сорта составляла 3 μ, а обычного 20 μ. Этот неожиданный результат может быть объяснен особым способом размола в названных мельницах, который сопровождается уменьшением объема пор. Б. Ш.

76427. **Флуоресцирующие краски дневного света. Дерибере** (Daylight fluorescent colours. Deribéré Maurice), Paint Manufact., 1955, **25**, № 7, 251—253 (англ.)

В практике нашли применение твердые р-ры флуоресцирующих красителей в синтетич. смолах. Описано два способа изготовления флуоресцирующих красочных лаков. По одному из них 0,2 *г* 4-амино-1,8-нафтол-*п*-ксилимида растворяют в 50 *г* 50%-ного р-ра мочевино-формальдегидной смолы, модифицированной бутиловым спиртом, нагревают при 90° до образования геля и повышают т-ру до 140°; в результате смола полимеризуется с образованием твердого, прозрачного, стекловидного в-ва, которое измельчается до размера частиц, проходящих сквозь сито с 64 отверстий на *см*², и при помощи соответствующего р-рителя переводится в р-р. Полученный р-р обладает флуоресценцией бриллиантового желто-зеленого красителя. Коэфф. преломления р-рителя должен быть близок к коэфф. преломления флуоресцирующего «пигмента». Наряду с мочевинными могут применяться и меламиноформальдегидные, а также метакриловые смолы. Флуоресценция происходит только в очень разб. р-рах. Красители с большим мол. весом могут применяться в больших концентрациях, по сравнению с низкомолекулярными в-вами. Длина волны испускаемого света возрастает с мол. весом.

Слишком сильное измельчение «пигмента» приводит к потере флуоресцирующих свойств, что ограничивает возможность получения достаточно тонких типографских красок. Другой способ заключается в осаждении смолы в присутствии флуоресцирующих красителей. Полученный продукт пригоден для изготовления типографских красок и лаков, а также прозрачных лаков. Отмечено, что описанные «пигменты» не должны применяться в смеси с белыми непрозрачными пигментами или другими материалами, снижающими флуоресценцию. Р-ритель должен быть достаточно проницаем к УФ-лучам, а также к фиолетовым, синим и зеленым лучам. При изготовлении покрытий на маслах необходимо учитывать абсорбцию их частицами пигмента. Отмечено, что 1 *кг* флуоресцирующей краски хорошего качества достаточно для покрытия 5—10 $м^2$ поверхности. М. В.

76428. Заменитель масляных красок для внутренней отделки жилых зданий. Голант Ш. Н., Ривина Р. И., Бюл. строит. техники, 1956, № 3, 21—22

Сообщается о выпуске синтоловых красок. Связующим служит уайт-спирит, окисленный продуванием воздуха при повышенном давлении и т-ре 135—160° в присутствии катализаторов. Продукт — синтоловая олифа состоит в основном из смеси карбоновых, оксикарбоновых к-т и их эфиров. Рецептура краски синтол-У (в %): 30 синтоловой олифы, 15 ксилола, 1,2 парафина, 36 пигмента, 17,8 уайт-спирита. Для грунтовки состав разбавляют перед применением 10—15% уайт-спирита; он высыхает через 18—20 час. После просушки грунтовки, поверхность дважды шпаклюется с интервалом 3—4 часа составом (в %): 15—20 синтоловой краски, 73—68 мела, 12 клеевого 1%-ного р-ра. Синтоловые покрытия наносят в 2 слоя, первый высыхает через 24—36 час., второй слой наносят через 3 часа после проклейки поверхности 1%-ным р-ром клея, высыхает через 36—48 час. На 1 $м^2$ расходуется 200 *г* грунтовочного состава, 250 *г* шпаклевки, 30 *г* 1%-ного клея и 240 *г* краски. Применяют для окраски по штукатурке, дереву и металлу (2 покрытия без грунтования и шпаклевания). Запах исчезает через 3—5 дней после окраски. Практич. результаты показали возможность замены внутренних масляных покрытий синтоловыми, при почти равноценном сроке службы. Б. Ш.

76429. Синтез высыхающих масел термическим разложением вторичных жирнокислых эфиров касторового масла. Пенойер, Фишер, Бобалек (Synthesis of drying oils by thermal splitting of secondary fatty acid esters of castor oil. Penoyer C. E., Fischer W. von, Bodalek E. G.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1954, **31**, № 9, 366—370 (англ.)

Гидроксил при C_{12} радикала рицинолевой к-ты касторового масла (КМ) обладает свойствами вторичного спирта и может образовать с жирными к-тами (ЖК) сложные эфиры (**I**). При последующем термич. разложении **I** выделяются свободные ЖК (**II**) с одновременным возникновением второй двойной связи и превращением рицинолевой к-ты в октадекадиеновую к-ту. Конечный продукт разложения — высыхающее масло. Для опытов сначала была получена смесь **II** сырого КМ путем его омыления NaOH (избыток против теоретич. 5%) и последующим разложением полученных мыл H_2SO_4 (избыток против теоретич. 10%). 10 ч. **II** КМ смешивались с 90 ч. **II**. В первой стадии процесса этой смесью этерифицировались КМ при 250° в течение 2—3 час. в атмосфере CO_2 при соотношении КМ : смесь к-т 7 : 10. Во второй стадии процесса производилось разложение **I** при т-ре > 260° и давл. 90—150 *мм* рт. ст. в атмосфере CO_2. Дистилляция **II** происходила со скоростью 2 *мл/мин*. Способность полученного продукта к высыханию испытывалась нанесением его пленки на стеклянную пластинку и экспозицией в вентилируемой комнате при рассеянном дневном свете, т-ре 30 ± 3° и относительной влажности воздуха 46—64%. Масло, полученное при более высокой т-ре разложения **I**, обладало лучшей высыхающей способностью. Установлена зависимость продолжительности высыхания пленки от степени разложения **I**. В отсутствие сиккативов остатки **I** в конечном продукте разложения снижают скорость его высыхания, что не замечается в случае присутствия сиккативов. По сравнению с каталитич. дегидратированным КМ полученный продукт имеет более высокое кислотное число и хуже по цвету. Эти недостатки могут быть частично устранены при применении коррозионноустойчивой аппаратуры и при улучшении процесса дистилляции ЖК при низких давлениях. Описанный способ исключает необходимость удаления сильной к-ты, применяемой при каталитич. дегидратации КМ. Г. Ф.

76430. Полимеризация льняного масла в растворителе. Симс (Dilution polymerization of linseed oil. Sims R. P. A.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1954, **31**, № 8, 327—331 (англ.)

При термич. полимеризации масел и жиров в зависимости от условий р-ции последняя может протекать как между кислотными остатками одной и той же глицеридной молекулы, так и между кислотными остатками разных молекул. Р-ция первого типа изучалась при полимеризации рафинированного и отбеленного льняного масла при 270, 280 и 290° в присутствии р-рителя — минер. масла, предварительно подвергнутого молекулярной дистилляции для удаления летучих в-в. При 90%-ной конц-ии р-рителя полимеризация кислотных остатков происходит внутримолекулярно, без междумолекулярной реакции. Г. Ф.

76431. Хлорофилл-сиккатив, предотвращающий образование пленок. Севестр (La chlorophylle: siccatif et antipeaux. Sevestre J.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 12, 1097—1098 (франц.)

Описаны опыты по изучению влияния хлорофилла на масляные лаки, приведены его структурные ф-лы. Хлорофилл, полученный спиртовой вытяжкой из листьев крапивы, при введении его в белую масляную эмаль сиккативирует ее, а с другой стороны — предотвращает образование пленок на поверхности краски при хранении. Хлорофилл в пасте, выпускаемый в продажу, не обнаруживает таких свойств. Причины, обусловливающие свойства хлорофилла, еще неясны. Н. А.

76432. Стеараты для лакокрасочной промышленности. Ч. I. Стампф (Stearates for the paint industry — I. Stumpf M. L.), Paint Manufact., 1955, **25**, № 12, 453—458 (англ.)

Характеристика, свойства и применение для лакокрасочной пром-сти металлич. мыл-стеаратов различных металлов. Приведены результаты исследования физ.-хим. свойств 24 твердых стеаратов. Наиболее широкое и разностороннее применение в настоящее время имеет Al-стеарат. Его высокая желатинирующая способность способствует улучшению красочной суспензии, содержащей пигменты, склонные к оседанию. Al-стеараты можно применять в качестве суспендирующего агента для люминесцентных красок при низком содержании железа и воды в мыле, для составов против ржавления — предотвращающих коррозию оборудования при его хранении, для произ-ва лаков, образующих покрытия с сеткой искусств. трещин и других щелей. Кратко описано применение стеаратов аммония, Ba, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Ni, K, Ag, Na, Sr. Tl, Zn и Zr. Библ. 32 назв. Б. Ш.

76433. Химия сиккативов. Часть I, II, III, IV. Брашуэлл (The chemistry of driers. Часть I, II, III, IV. Brushwell William), Amer. Paint J., 1955, **40**, № 8, 70, 72, 74, 76, 80, 82, 83; № 10, 100,

102, 104, 106, 108; № 12, 72, 74, 76, 78, 79, 82; № 14, 82, 84, 88, 90, 92, 94, 96, 100, 102 (англ.)

Часть I. Обсуждение исследовательских работ некоторых авторов по полимеризации масел и применению металлов в виде нафтенатов, таллатов, линолеатов и других соединений, в качестве сиккативов для ускорения высыхания пленок и улучшения их свойств; рассмотрение теоретич. положений и предположений о химизме и механизме действия сиккативов.

Часть II. Исследовалось влияние аминов (**I**) на активность Co- и Mn-сиккативов. Испытано 160 **I**, из которых некоторые улучшали каталитич. действие Co, напр., диэтилэтаноламин и дифенилгуанидин. Другие (напр., 1,10-фенантролин) задерживали действие Co-сиккатива. С Mn-сиккативом, катализ при 44 различных **I**, особенно дифункциональных и гетероциклических, ускорялся на 180%, наиболее активными **I** были N,N'-дисалицилилэтилендиамин, дициклогексиламин, гексаметилентетрамин. Активность Mn сильно тормозили основные диамины, замещ. фенилендиамины и S-содержащие **I**. Действие Fe-сиккатива ускорялось на 300% многими **I**, которые были активны с Mn. Co-сиккатив можно заменять аминовыми комплексами Mn и Fe. 1,10-фенантролин ускоряет высыхание пленок, содержащих металлич. сиккативы, и стабилизует красочный состав, способствуя сохранению активности металлич. сиккатива. При смешанных сиккативах влияние фенантролина аддитивно. Неметаллич. сиккативы — органич. соединения применяют в сочетании с металлич. сиккативами для улучшения действия последних. Исследовали возможность полного устранения металлич. катализаторов в случае применения подходящих, благоприятных органич. соединений; некоторые соединения ускоряли процесс полимеризации при комнатной т-ре. Соединения типа альдегидов могут служить в качестве эффективных сиккативов для масляных покрытий. Co-сиккатив — наиболее сильный катализатор окисления, эффективен в кол-ве ~0,005%. Для обычных высыхающих масел 1 ч. Co-сиккатива равноценна 40 ч. Pb-сиккатива. Вследствие высокой активности и способности промотировать поверхностное окисление Co-сиккативы следует вводить в состав ближе к концу процесса, применять вместе с другими менее активными, напр., Pb-сиккативами и добавлять в-ва, предотвращающие образование в красках и лаках поверхностной пленки. Co-сиккативы имеют широкое применение для лакокрасочных покрытий и очень важны для типографских красок, в которые вводятся в кол-ве 0,03—0,4%. Mn-сиккативы подобны Co, но менее активны; 1 ч. Mn-сиккатива эквивалентна 8 ч. Pb-сиккатива. Mn-сиккатив менее склонен промотировать образование поверхностной пленки, чем Co. Для улучшения свойств пленок Mn-сиккатив применяют в смеси с другими сиккативами. Применяется в кол-ве 0,01—0,1% от содержания связующего; сиккативирующее действие Mn лучше проявляется при повышенных т-рах и для покрытий горячей сушки он применяется в меньшем кол-ве, нередко 0,005—0,03%.

Часть III. Свойства и способы получения сиккативов Pb, Fe, Ca, Zn, Cu, Al и редких земель — Ce, La, Pr, Zr.

Часть IV. Свойства, получение и применение металлич. мыл жирных к-т — октоатов, линолеатов, резинатов, нафтенатов, таллатов; расчет сиккативов в зависимости от требуемого кол-ва металла, общая спецификация и выбор сиккативов во взаимосвязи с лакокрасочным составом и условиями применения покрытий. Октоаты катализируют высыхания в условиях высокой влажности, особенно рекомендуются для силиконовых лаков воздушной сушки. Октоаты дороже других сиккативов. Наиболее широкое применение имеют нафтенаты, содержащие ~ 45% Pb, их получают способом осаждения. Б. Ш.

76434. Пептизация смесей алюминиевых мыл с уайт-спиритами. Родригес (Peptization of aluminum soap-mineral spirits mixtures. Rodriguer Ferdinand), Amer. Paint J., 1954, **38**, № 31, 86, 88, 89, 92 (англ.)

Исследовано влияние некоторых пептизирующих полярных соединений (так называемых модификаторов) на скорость желатинирования и равновесную вязкость (при ~20°) смесей уайт-спиритов с октоатом алюминия, вводимым в качестве загустителя. Скорость загустевания смесей определялась с помощью ротационного вискозиметра Брукфилда, модель RVF (шпиндель № 6, скорость — 4 об/мин), в пределах до 10000 *спуаз*; равновесная вязкость — посредством мобилометра Гарднера при 26,7 ± 2,6°; консистенция выражалась в *г* при продолжительности падения 100 сек. В гомологич. ряду первичных спиртов с повышением мол. веса наблюдается увеличение времени желатинирования и повышение получаемой консистенции. Увеличение концентрации первичного спирта снижает оба указанных показателя. Изопропиловый спирт несколько менее эффективен, чем *н*-гексиловый при той же конц-ии. Помимо эффективности модификатора следует учитывать его стоимость, допустимые пределы скорости желатинирования и консистенции, т-ру вспышки и скорость испарения модификатора, стабильность получаемой системы и влияние модификатора на другие компоненты краски. М. Г.

76435. Применение высокосортных шпаклевочных составов. Хибберт (Good paint joms through high grade calking compounds. Hibbert H. Wesley), Paint Ind. Mag., 1954, **69**, № 7, 12—13 (англ.)

Общие сведения о шпаклевках. М. Г.

76436. Сравнение свойств защитных покрытий. Гилберт (Comparative properties of protective coatings. Gilbert Gerald F., Jr), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 12, 10, 12—17 (англ.)

Сравнение противокоррозионных свойств покрытий лакокрасочными материалами, выпускаемыми пром-стью на основе неопрена, хлоркаучука, виниловых полимеров и сополимеров, асфальтов, масел, стиролбутадиена, фурана и смол: фенольных, эпоксидных и алкидных. Составлена таблица с 10-балльной оценкой стойкости указанных покрытий к действию атмосферы, солнечного света, тепла, воды, соли, р-рителей, к-т, щелочей, окислителей и их физ.-мех. свойств: прочности на удар и на истирание. Наивысшей суммой баллов по всем видам коррозионных воздействий обладают покрытия на основе неопрена, хлорвинила, винилиденхлорида и эпоксидных смол. Среднее положение занимают хлоркаучуковые, стирольнобутадиеновые, фурановые и на фенольных смолах. Для улучшения адгезии стирольнобутадиеновых сополимеров и неопрена рекомендуется добавка терпенфенольной смолы, а для виниловых — нанесение по фосфатирующему поливинилбутиральному грунту. Приводятся примеры методов нанесения покрытий на различных связующих. К. Б.

76437. Проблемы аэрозольного покрытия. Палмер (Aerosol coating problems related to the propellent. Palmer Fred S.), Paint Ind. Mag., 1954, **69**, № 8, 29 (англ.)

Перечислены проблемы в области аэрозольных покрытий, из которых важнейшими являются совместимость разбрызгивающего в-ва (пропеллента) с лакокрасочными материалами и правильное регулирование консистенции и давления. Максим. содержание сухого остатка в применяемых составах аэрозольного распыления равно (в вес. %): у алкидных эмалей 18—22, нитроэмалей 10—15, акрилатов 8—10, виниловых материалов 5—10. М. Г.

76438. Нанесение пластмассы как антикоррозионного покрытия методом обрызга. Прокунина А., Новости нефт. техники, М., Гостоптехиздат, 1953, № 6, 26—30

Описан метод напыления на поверхность порошков смол с помощью установки УПН-1. Порошки наносят, расплавляя их в ацетиленовом пламени. Т-ра размягчения порошков может варьировать в пределах 60—450°. Поверхность предварительно подвергают пескоструйной обработке и нагревают до т-ры ~ 80°. Толщина нанесенного слоя покрытия — от 0,5 до 3 *мм*. Приведено описание устройства установки УПН-1 и ее технич. характеристика. М. Г.

76439. Пистолет БКФ для бескомпрессорного распыления окрасочных составов. По материалам треста «Союзспецстрой» М-ва строительства СССР. Бюллетень строит. техники, 1954, № 8, 18

Описано устройство пистолета БКФ, в котором осуществляется замкнутый поток красочного состава под гидравлич. давлением. Величина струи регулируется за счет кол-ва, отводимого (сбрасываемого) потока краски. Распыление краски осуществляется развивающейся в выходящей из сопла струе центробежной силой. Применение пистолета БКФ повышает производительность по сравнению с пневматич. краско-распылителем в 2—3 раза. М. Г.

76440. Агрегат БКФ-47 для бескомпрессорного распыления окрасочных составов. По материалам треста «Союзспецстрой» М-ва строительства СССР. Бюллетень строит. техники, 1954, № 8, 19—20

Агрегат БКФ-47 осуществляет распыление красок под гидравлич. давл. до 45 *ат* при помощи спец. пистолета БКФ с замкнутой циркуляцией краски. Описано устройство агрегата, приведены его технич. характеристика, схемы устройства и действия. Агрегат применяется для наружных и внутренних малярных работ, имеет производительность в 2—3 раза выше агрегатов воздушного распыления и в 12—20 раз больше, чем при немеханизированной окраске. Туманообразование сведено к минимуму. М. Г.

76441. Распыление красок. Вейнерт (Das Farbspritzen. Weinert W.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1956, **24**, № 1, 1—10 (нем.)

Описание различной известной аппаратуры и процессов распыления красок. В. Ш.

76442. Прозрачные покрытия для внешней отделки домов. Браун (Clear finishes for exteriors of houses. Browne F. L.), Amer. Paint J., 1954, **38**, № 36, 88, 90, 92, 94, 95, 96, 98, 100 (англ.)

Рассмотрены свойства прозрачных покрытий по дереву, полученных на основе масляных лаков, пропиточных масляных лаков, высыхающих и невысыхающих масел. Нанесение красок по масляным и пропиточным лакам не рекомендуется, и лаки требуется предварительно удалить смывками, зачистив после этого поверхность. Покрытия на основе высыхающих масел можно окрашивать не ранее, чем через год после их нанесения; покрытия на основе невысыхающих масел с большим содержанием воска даже после нескольких лет службы плохо сцепляются с краской. М. Г.

76443. Окраска металлических изделий. Часть I, II. Окраска стальных бензиновых цистерн. Часть III, IV. Сайер (Painting metal products in Singapore. Part I, II. Painting steel drums in Singapore. Part III, IV. Syer C. R.), Industr. Finish. (Indianapolis), 1954, **30**, № 7, 50—52, 54, 56; № 9, 66, 70, 72, 74, 76, 78; № 10, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 41; № 12, 37—38, 40, 42 (англ.)

Кратко описан процесс подготовки и окраски стальных листов, применяемых для изготовления цистерн для перевозки высокооктанового бензина. Стальные листы очищают травлением в 10% р-ре H_2SO_4, дважды промывают водой, фосфатируют, обрабатывают р-ром CrO_3, высушивают и окрашивают спец. эмалевыми красками. Составы фосфатирующей ванны и типы красок не указаны. Описан новый тип спец. эмалевых красок на основе смолы «Эпон», примененных для окраски стальных листов, предназначенных для изготовления цистерн для перевозки высокооктанового бензина. Покрытие обладает высокой эластичностью, хорошей адгезией к фосфатированной и обработанной CrO_3 поверхности стали, атмосферостойкостью, а также стойкостью к р-рителям и хим. воздействиям, отверждается при 20° и образует пленки достаточной толщины при однослойном нанесении. При содержании твердого в-ва до 60—70% толщина пленки составляет 5—7 *мм*. Пленки, высушенные при 20° и 232°, обладают одинаковыми свойствами. В зависимости от т-ры сушки, в качестве катализатора отверждения применяются этилендиамин или диэтилтриамин в кол-ве 6 вес. % от смолы. Покрытие имеет светлую окраску, в случае необходимости может быть пигментировано. Окраска внутренней поверхности цистерны производилась дважды распылением; краска разводилась смесью толуола с бутиловым спиртом, в соотношении 1 : 1. Кол-во р-рителя составляло 20% вес. %, вязкость краски — 18 при 25°, толщина пленки 0,075 *мм*. Во избежание образования вздутий сушка окрашенной цистерны производилась в два приема: сначала в спец. печах 5 мин. при 93° и окончательная — 2 мин. при 208° в печах конвекционного типа. М. В.

76444. Органические покрытия для бетонных полов. Лорен (Organic finishes for concrete floors. Lauren Sidney), Organ. Finish., 1955, **16**, № 9, 13—14, 16 (англ.)

Краски, наносимые на бетонный пол с целью удаления пыли, грязи, придания химстойкости, для украшения, различных отметок, размягчаются, теряют адгезию или совсем разрушаются под действием щелочей, вымываемых влагой из бетона. Перед нанесением масляно-смоляных красок рекомендуют предварительную обработку бетонного пола водн. р-ром $ZnSO_4$ (0,9072—1,3608 *кг* на 4,5435 *л*) с последующей промывкой и сушкой, водн. р-ром, содержащим 2% $ZnCl_2$ и 3% H_3PO_4. Наиболее успешно применяются покрытия на основе хлорированного и стирольнобутадиенового каучука благодаря своей влаго-, масло-, химстойкости и стойкости к истиранию, образующие пленку после удаления р-рителя. Однако под действием р-рителя эта пленка может вновь размягчаться и растворяться, напр. стирольнобутадиеновая под действием смеси алифатич. и ароматич. р-рителей. Перед нанесением таких красок пол обрабатывают каустиком и очищающими р-рителями, промывают водой, затем 10% HCl, опять водой и сушат. Первый слой краски разбавляют, последующие покрытия (2—4 слоя) наносят не разбавляя. Нанесение производят длинным валиком с ручкой. Пленки, образуемые смолами под действием хим. катализаторов или других реактивных смол, стойки к к-там, щелочам, маслам и р-рителям. Напр., эпоксисмола, растворенная в метилизобутилкетоне с добавками целлозольва, ксилола, мочевиноформальдегидной смолы, после прибавления этилендиамина высыхает за 24 час. и дает исключительно стойкую пленку через 4—7 дней. Свободный от масел полиэфир, растворенный в мономерном стироле, после прибавления нафтената Co и органич. перекиси образует пленки при комнатной т-ре, отличающиеся высокой стойкостью к воде, р-рителям и хим. агентам. Б. Б.

76445. Окраска внутренних поверхностей помещений синтоловыми красками. Голант Ш., Ривина Р., Жил.-коммун. х-во, 1955, № 7, 13—14

Для окраски внутренних поверхностей хорошо проветриваемых помещений рекомендуется безмасляная краска на основе «Синтола-У», представляющего собой окис-

ленный уайт-спирит. Приведены рецептура и технология нанесения по штукатурке и дереву. К. Б.

76446. Сушка лакокрасочных покрытий при помощи ИК-лучей. Хейдингсфельдер, Вебер (Die Infrarottrocknung von Lackfarben mit Hellstrahlern. Heidingsfelder M., Weber K.), Fertigungstechnik, 1956, **6**, № 1, 35—38 (нем.)

Описаны опыты по сушке лакокрасочных покрытий на основе алкидных смол при помощи ИК-лучей с определенной длиной волны и определению зависимости т-ры от продолжительности облучения. Исследовали в основном черные, белые и зеленые краски на листовом железе и алюминии толщиной 1 *мм*, при облучении лампами ИК-света мощностью 250 и 500 *ва*. Результаты опытов представлены в виде кривых. Воспринимаемость тепловой энергии была различна не только для разных красок, но она зависела также и от типа подложки. Почти во всех случаях, после первого энергичного теплового воздействия, процесс сушки начинался через 6—8 мин. после начала облучения и далее протекал при различных температурных условиях, в зависимости от состава покрытия. Б. Ш.

76447. Об определении малых количеств *орто*-трикрезилфосфата в техническом трикрезилфосфате. Фейерзенгер (Über die Bestimmung kleiner Mengen Ortho-Trikresylphosphat in technischem Trikresylphosphat. Feuersenger M.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 3, 68—70 (нем.)

Химические методы определения небольших кол-в ядовитого *о*-изомера (I) в технич. трикрезилфосфате недостаточно точны. Для этой цели пригодна ИК-спектроскопия, позволяющая обнаружить $\geqslant 0,1\%$ I. Максимумы ИК-спектра лежат у I при 13,15 μ, *м*-изомера 12,85 μ и *п*-изомера 12,20 μ. Б. А.

76448. Практическое применение цветовой теории в производстве красок. Хантер (The practical application of color theory to paint manufacture. Hunter L. P.), Amer. Paint J., 1954, **38**, № 30, 32, 34, 36, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88 (англ.)

Отмечено отсутствие данных о цвете, укрывистости и стабильности цвета смесей, получаемых из двух или более пигментов. На ряде примеров показано, что эти характеристики смесей могут значительно отклоняться от значений, которые можно было бы ожидать в соответствии с правилом прямой пропорциональности. Взамен моделей цветового тела, предложенных Манселлем и Оствальдом и имеющих, соответственно, форму шара или двойного конуса, предложено пользоваться цветовым телом цилиндрич. формы, благодаря чему достигается большая точность при определении оттенков, приближающихся к белому и черному цвету. Поперечные сечения этого тела, имеющие форму прямоугольников, оформленные в виде карт, в кол-ве 20—24 штук, могут быть использованы в практич. целях. Для изготовления карт выбраны пигменты, обладающие хорошим оттенком, укрывистостью и стабильностью цвета и дешевизной. Пользуясь цветовыми картами, можно определить, сколько и каких пигментов наиболее рационально взять для получения краски желаемого цвета. В отношении цветных пигментов допустимы отклонения от указанных в картах кол-в в пределах от 20 до 30%, поскольку интенсивность этих пигментов сильно зависит от степени их дисперсности. М. Г.

76449. Исследование адгезии красок во влажных условиях. Джеймс (Experiments on paint adhesion under moist conditions. James D. M.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 1, 39—62, 62—66 (англ.) См. РЖХим, 1956, 41429. Б. Ш.

76450. Разрушение автомобильных лакокрасочных покрытий в тропических условиях. Берч (Tropical deterioration of automobile paint finishes. Birch A. J.), Prod. Finish, 1956, **9**, № 1, 50—64 (англ.)

Окрашенные панели экспонировались во многих тропич. районах в течение 6—12 мес. При этом наблюдалось меление, микрорастрескивание, микровздутие (микропузырение), уменьшение блеска покрытий. При ускоренном испытании в везерометре, для приближения его к тропич. условиям, покрытия подвергают одновременному действию тепла, влажности и УФ-света. Однако избыток тепла или влажности может дать результаты, не воспроизводимые при выдержке в естественных условиях. Рассматривается значение этих трех факторов при ускоренном испытании. Проведены сравнительные испытания погодостойкости покрытий по ускоренному методу и при выдержке в тропич. условиях. Целлюлозные покрытия разрушались подобно эмалям печной сушки, но установить тип наиболее долговечного автомобильного покрытия при многообразии и различии красочных цветов было невозможно. Тип растрескивания покрытия в искусств. условиях испытания соответствует результатам испытания в естественных условиях, но испытание на выцветание, стойкость в первом случае не дает возможности правильного суждения об этом по причине соляризации стекла; УФ-лучи с некоторой длиной волны вызывают передвижение электронов в стекле, действуя как фильтр, препятствующий прохождению коротких волн света. Везерометр по стандартному циклу испытаний можно применять для испытания внешних покрытий по дереву на микрорастрескивание, напр., алкидных лаков и лаков на эпикот-смолах, наносимых кистью. Ускоренным способом испытаны автомобильные покрытия, закрывавшиеся чехлами из пластмасс, напр., из политена, поливинилацетата и поливинилхлорида; чехлы оставляют следы на покрытиях, пузырение же последних в значительной степени зависит от водопроницаемости материала. Результаты испытания покрытий в тропич. условиях иллюстрированы фото, цифровой материал и рецептура покрытий не приведены. Б. Ш.

76451. Способность покрытий «дышать». Рик (Atmungsfähigkeit von Anstrichen. Rick Anton W.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 1, 15—16 (нем.)

Краткое сообщение о исследовании связи пористости пленок с влажностью и паропроницаемостью покрытий по дереву. Б. Ш.

76452. Ускоренные испытания стойкости покрытий. Рейнс, Уайлд (Accelerated durability tests. Rains H. G., Wild G. L. E.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1954, **37**, № 414, 675—676 (англ.)

Ускоренные испытания многослойных накрасок (грунт, подслой и покровный слой) в аппаратах типа везерометра, вопреки установившемуся мнению, не дают результатов, которые могли бы служить критерием для оценки практич. долговечности накрасок. При таких испытаниях многослойные накраски обычно более прочные в эксплуатации, чем однослойные, быстрее вспузыриваются и разрушаются. Высказаны предположения, объясняющие это явление. М. Г.

76453. Влияние атмосферных агентов на образование синего налета на накрасках. Мебес (Der Einfluß der Atmosphärilien auf die Blauschleierbildung von Anstrichen. Mebes Karlheinz), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 7, 305—307 (нем.)

Испытаны накраски белой эмали, изготовленной на основе льняного полимеризованного масла и пигментированной цинковыми белилами, в атмосфере очищ. воздуха и в воздухе, содержащем водяной пар, аммиак, серный ангидрид, хлористый водород. Испытания проводились в сосудах в течение 30 дней при т-ре $20 \pm 5°$ на рассеянном свету. Установлено, что присутствие NH_3 в воздухе сильно ускоряет пожелтение эмали. SO_3 и HCl ухудшают пленкообразование и разрушают пигмент. Образование синего налета наблюдается при одновременном присутствии в воздухе паров воды, NH_3 и SO_3 и в меньшей степени — в присутствии паров воды,

NH_3 и HCl. Обработка смытого водой налета реактивом Несслера и $BaCl_2$ обнаруживает наличие в нем ионов аммония и сульфата. Таким образом, синий налет представляет собой сернокислый аммоний. Свеженанесенная окраска от воздействия сернокислого аммония матовеет, а на пленке, сохнувшей 24 часа, появляется поверхностный налет. Посинение накрасок на основе конъюгированного льняного масла наблюдается в меньшей мере вследствие более высокой стойкости их к водонабуханию. Ускоренная проверка накрасок на склонность к посинению может проводиться в лабор. условиях. М. Г.

76454. Изучение водопроницаемости битумной пленки с помощью меченых атомов. Турчихин Э., Жил.-коммун. х-во, 1955, № 5, 24—25

С помощью меченых атомов Sr и P исследовалась водопроницаемость пленок безмасляных битумных лаков, нанесенных на различный щебень. Установлено, что проницаемость пленки не зависит от марки битума и всецело определяется природой щебня. Так, при одном и том же битуме известняковый щебень обусловливает наименьшую проницаемость, а гранитный — наибольшую. К. Б.

76455. Содержащие аэрозоли смывки для удаления лакокрасочных покрытий. Гежка (Pressurized pait removers. Herzka A.), Paint Technology, 1955, **19**, № 217, 333—335 (англ.)

Состав смывки (**I**) в вес. %: парафин. (т. пл. ~45°) или неочищенный воск (т. пл. ~100°) 1,5; этил- или ацетилцеллюлоза 1,5; метиленхлорид 55,0; сложные эфиры, эфиры этиленгликоля, кетоны, спирты 17,0; аэрозольдихлордифторметан 25,0. Для стабилизации вводится добавка 0,15% CaF_2 (в расчете на всю **I**). **I** упаковывается в стеклянные бутыли со спец. насадкой, которая дает возможность при нажиме на нее пальцем наносить **I** при 22° на подлежащее удалению лакокрасочное покрытие. Преимущества этого метода нанесения **I** по сравнению с кистевым заключаются в меньшей трудоемкости, чистоте, уменьшении расхода **I** и в более легком удалении покрытий с поверхности. К. Б.

76456. Производительность мешалок. Испытание эмульгирующей способности мешалок. Магнуссон (Stirrer efficiency. Emulsifying performance of stirrers tested. Magnusson K.), Paint Manufact., 1954, **24**, № 6, 183—185 (англ.)

Определялись скорость мешалки и требуемая мощность для получения эмульсии, расслаивающейся не ранее, чем через 20 мин. после смешивания. Лабор. опыты показали непригодность мешалок пропеллерного и турбинного типа. Наилучшие результаты получены с мешалкой однолопастного типа, обеспечивающей хорошее эмульгирование и теплопередачу от змеевика к эмульсии. Если важно достигнуть только хорошего эмульгирования с меньшей затратой энергии, можно пользоваться шестилопастной мешалкой с лопастями, расположенными под углом 45—60° к горизонту. Хорошая теплопередача от змеевика к эмульсии без тщательного смешивания может быть получена с помощью якорной мешалки, снабженной двумя — четырьмя узкими вертикальными лопастями, расположенными по возможности ближе к змеевику. Затраты энергии якорной мешалкой в 3 раза меньше, чем однолопастной. При вычислении потребляемой мешалкой мощности в производственном реакторе на основе данных, полученных на небольшой модели, необходимо пользоваться высокими значениями числа Фрода (Fr). М. Г.

76457 П. Покрытие целлофана и аналогичных материалов. Россер (Coating cellophane and the like. Rosser Charles M.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2699405, 11.01.55

Неволокнистую гидрофильную пленку пропитывают в присутствии небольшого кол-ва к-ты термореактивной смолой, находящейся в начальной стадии конденсации (преконденсатом); в качестве смолы берут преконденсаты формальдегида с меламином, с мочевиной и их смесями, растворимые при добавлении к-ты. Преконденсат в пленке переводят в нерастворимую форму путем нейтр-ции к-ты щел. соединением лития. М. Г.

76458 П. Получение линейных ненасыщенных полиэфиров (Preparation of linear unsatureted polyesters) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 722264, 19.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2943, 665 (англ.)]

Сополимеры ненасыщ. линейных полиэфиров, пригодные для использования в летучих лаках, эмалях и подобных им покровных материалах, совместимые с обычными наполнителями и пигментами для смол. Смолы имеют т. пл. ⩽ 80° и содержат двухатомные спирты с алкиленовыми или алкилиденовыми радикалами, этерифицированные малеиновой или фумаровой кислотой. М. Г.

76459 П. Способ получения смол. Дитрих, Рат (Verfahren zur Herstellung von Harzen. Dietrich Wilhelm, Rath Hubert) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 892975, 12.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10597—10598 (нем.)]

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что жирноароматич. кетоны и CH_2O (или выделяющие его соединения) подвергают конденсации в присутствии щелочей в кол-ве, не менее 0,2 моля на 1 моль кетона, при продолжительности р-ции, обеспечивающей получение плавких продуктов. Полученные светлые продукты растворимы в ацетоне, уксусном эфире, этиленгликольмоноэтиловом эфире, метиленхлориде и циклогексаноне, совместимы с нитроцеллюлозой, простыми эфирами целлюлозы, алкидными смолами, хлоркаучуком и поливиниловыми соединениями. Применяются для получения лаков. Пример: к 1200 ч. ацетофенона и 240 ч. конц. KOH постепенно добавляются 1160 ч. CH_2O (30%-ного) при повышении т-ры до 90°, смесь подвергается кипячению с обратным холодильником (10 час.), затем подкисляется H_2SO_4. Образовавшаяся смола промывается горячей водой, плавится и обезвоживается под вакуумом. Светлая, прозрачная смола имеет т. размягч. 69°. М. А.

76460 П. Состав для покрытия (Coating compositions) [B. B. Chemical Co. of Aust., Pty. Ltd]. Австрал. пат. 164097, 28.07.55

Состав, пригодный для грунтовочного покрытия металлич. поверхности, состоит из тройного сополимера винилацетата, винилхлорида и малеиновой к-ты, хлоркаучука и растворителя. Б. Ш.

76461 П. Покрывные составы, содержащие этилцеллюлозу, и процесс их изготовления. Асафф (Coating compositions containing ethyl cellulose and a process of making the same. Asaff Annis G.). Пат. США 2698807, 4.01.55

Пластичный покрывной состав содержит не смешивающуюся с водой фазу геля. Для образования этой фазы к р-ру этилцеллюлозы в смеси из менее чем 80 вес.% жидких ароматич. углеводородов и 20 вес.% спирта (напр., метанола, этанола, норм. пропанола и изопропанола) добавляется вода в кол-ве, достаточном, чтобы вызвать разделение на две фазы. М. Г.

76462 П. Покрывные составы и метод их изготовления. Татт, Хаббард (Coating compositions and method of making the same. Tutt Aichard, Jr, Hubbard John R.) [Peter Cooper Corp.]. Канад. пат. 506276, 5.10.54

Стабильный водн. покрывной состав (**I**) содержит в качестве связующего в-ва животный клей (**II**) и состоит главным образом из глины; **II** в **I** защищен от щел. гидролиза и бактериального разложения. Процесс получения **I** состоит из стадий образования дефлокулирован-

ной дисперсии глины в воде с помощью дефлокулянта, добавления щел. материала (**III**) к указанной водн. дисперсии в кол-ве, достаточном для доведения у конечного **I** значения pH 8,5—11,5, тщательного смешивания **III** с указанной смесью, изготовления бесщел. р-ра **II**, содержащего **II** в кол-ве, достаточном для связывания частиц глины после нанесения **I** на поверхность, добавления этого р-ра **II** к **III** и указанной дисперсии глины в воде с тщательным перемешиванием полученного **I**. В качестве **III** можно пользоваться каустич. содой, содержание которой составляет 0,25—1,0% от веса глины в **I**. М. Г.

76463 П. Усовершенствования в области пигментов. Кук, Истс (Perfectionnements relatifs aux pigments. Cooke Theodore F., Eastes John W.) [American Cyanamid Co.] Франц. пат. 1092695, 26.04.55 [Teintex, 1955, **20**, № 12, 995 (франц.)]

Способ получения пигментов, обладающих повышенными, гидрофобными и органофильными свойствами, пригодных для окраски литографских и типографских чернил, эмалей и т п. состоит в покрытии частиц пигмента небольшим кол-вом изоцианата общей ф-лы RNCO (R — алкил с $\geqslant 6$ атомами С, напр. гексил, додецил, гексадецил, гептадецил, октадецил и т. п.), напр., путем обработки пигмента р-ром изоцианата при т-ре $> 100°$. О. С.

76464 П. Способ получения свинцовых белил. Леман (Verfahren zur Gewinnung von Bleiweiß. Lehmann Fritz). Пат. ФРГ 900256, 21.12.53 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 7, 267 (нем.)]

Раствор ацетата-Pb вводят в контакт с CO_2-газом при помощи инжектора, в котором CO_2-газ отсасывает р-р ацетата-Pb из сосуда. Распыленный р-р вместе с образовавшимися Pb-белилами вдувается в сушилку (напр., сушильный барабан), из которой белила непрерывно отбираются с требуемой степенью влажности. В. Ш.

76465 П. Способ приготовления TiO_2 пигмента и соответствующие продукты, полученные при осуществлении этого способа. Манди, Демпстер (Procédé de préparation de pigment de bioxyde de titane et produits conformes à ceux obtenus par la mise en oeuvre de ce procédé. Mundy Roy J., Dempster Augustine N.) [Titan Co. Inc.]. Франц. пат. 1058517, 25.06.54 [Peintures, pigments, vernis 1955, **31**, № 1, 51 (франц.)]

В реакционной зоне осуществляют взаимодействие в паровой фазе между $TiCl_4$ (**I**) и O_2 (**II**) при т-ре 900—1200°. Кол-во **II** составляет ~ 1—5 объемн. ч. на 1 ч. **I**. Р-цию проводят, пропуская в реакционную зону, ток паров **I** с линейной скоростью 2,7—21 *м/сек*; линейная скорость тока O_2 равна от 0,05- до 2,5-кратной скорости тока пара **I**, что позволяет получить пигмент с высокой интенсивностью. М. Г.

76466 П. Циклический процесс производства TiO_2. Тернер, Плехнер, Плехнер (Cyclical process for the manufacture of titanium dioxide. Turner Joseph L., Plechner Walter W., Plechner Sophie L.) [Canadian Titanium Pigments Ltd]. Канад. пат. 506094, 28.09.54

Циклический процесс произ-ва TiO_2 состоит в выщелачивании Fe-содержащей титановой руды (ильменита) избытком, против теории, 18—35%-ной HCl (к-ты) для полного растворения при т-ре $\sim 70°$ всех примесей, с получением в р-ре $FeCl_3$. Ti-содержащий остаток смешивают с С-содержащим восстановителем и связующим, смесь брикетируют, обугливают, хлорируют при т-ре 600—700° и отделяют $TiCl_4$ от $FeCl_3$, образовавшегося при хлорировании; последний используют в произ-ве вторично, добавляя к р-ру, получаемому при выщелачивании руды. $TiCl_4$ растворяют до достижения конц-ии 150—350 *г/л* в расчете на TiO_2, р-р подвергают гидролизу до осаждения $> 90\%$ Ti в виде водн. TiO_2, с образованием маточного р-ра HCl, промывают и прокаливают. Свободную HCl, содержащуюся в р-ре $FeCl_3$, полностью нейтрализуют, Fe (3+) восстанавливается до Fe (2+), р-р подвергают электролизу при плотности тока 2—10 *а/дм²* до получения металлич. железа и газообразного хлора. Последний вместе с HCl гидролизованного маточного р-ра и отработанным электролитом возвращают в производственный цикл. Б. Ш.

76467 П. Кислотостойкий ультрамарин. Швал (Acid resistant ultramarine pigment. Schwahl Frederick J.), [American Cyanamid Co.] Канад. пат. 507928, 7.12.54

Процесс получения ультрамарина (**I**) с улучшенной кислотостойкостью состоит в обработке **I** очень разб. р-ром сильной минер. к-ты, напр. H_2SO_4 (2—7% от веса **I**) с последующим нагреванием водн. пасты **I** до 90° и выдержки до прекращения выделения H_2S. В полученный продукт вводится р-р силиката щел. металла до полной абсорбции **I** ионов металла. Силикатированный **I** прокаливается при 350—800° до прекращения выделения воды и затем медленно охлаждается во влажной атмосфере. К. Б.

76468 П. Композиция для морщинистых покрытий, содержащая тройной сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта и алкидную смолу. Уолди (Wrinkle finish coating composition containing a vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol terpolymer and an alkyd resin. Waldie William A.) [New Wrinkle, Inc.]. Канад. пат. 509095, 11.01.55

Композиция состоит из следующих в-в: 1) алкидной смолы, полученной конденсацией (в вес.%) глицерина ~ 19, фталевого ангидрида ~ 38, жирных к-т льняного масла $\sim 21,5$, тунгового масла $\sim 21,5$, или конденсацией глицерина $\sim 12,28$, фталевого ангидрида 19,93, малеинового ангидрида $\sim 1,15$, жирных к-т льняного масла $\sim 16,94$, канифоли $\sim 23,12$ и тунгового масла $\sim 26,58$ 2) тройного сополимера винилхлорида, винилацетата и винилового спирта, 3) р-рителя, а также пигмента и металлич. сиккатива и получается растворением алкидной смолы в соответствующем р-рителе, смешением р-ра с пигментом до состояния пасты и разбавлением пасты р-ром тройного сополимера, р-ром алкидной смолы, содержащим металлич. сиккатив. и достаточным кол-вом добавочного р-рителя до получения покрывной композиции, пригодной для нанесения методом распыления. Я. К.

76469 П. Состав высыхающего масла. Ченисек, Розенуолд (Drying oil composition, Chenicek Joseph A., Rosenwald Robert H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2715072, 09.08.55

Патентуется состав для покрытия, состоящий из высыхающего масла, обычно склонного к образованию поверхностной пленки, металлич. сиккатива и ингибитора поверхностного пленкообразования, состоящего из 2-*трет*-алкил-4-алкоксифенола. М. В.

76470 П. Прозрачные сополимеры стирола с высыхающим маслом (Transparent styrene-drying oil copolymers) [Scado Kunstharsindustrie N. V.]. Голл. пат. 75341, 15.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2754 (англ.)]

Высыхающие масла предварительно нагревают при 200° с 0,05—0,2% Se и подвергают сополимеризации со стиролом или α-метилстиролом в присутствии органич. перекисей: напр., льняное масло нагревают с 0,1% Se при 240° 4 часа; 55 вес. ч. такого обработанного масла и 45 вес. ч. стирола нагревают в присутствии 1,35% *трет*-бутила сначала до 165° в течение 2 часов затем за 3 часа до 300° и при этой т-ре делают 3-часовую выдержку. Повышение т-ры или увеличение кол-ва Se (при предварительной обработке) сокращает время сополимеризации. Прозрачные сополимеры применяются в

лаках, а также для приготовления алкидных смол и т. д. С маслом, прошедшим предварительную тепловую обработку с Se, сополимеризуются значительно большие кол-ва стирола и в меньший промежуток времени, чем с обычными льняными маслами или стандойлями. М. В.

76471 П. Сиккативные композиции. Уилер (Drier compositions. Wheeler Gordon K.) [R. T. Vanderbilt Co. Inc.]. Канад. пат. 509786, 01.02.55

Композиции, содержащие в качестве активных сиккативных компонентов смесь Mn-сиккатива и *o*-фенантролина, *o*-фенантролинмоногидрата или α,α^1-дипиридила в качестве модификаторов, в весовом соотношении модификатор: Mn $\cong$ 0,5 : 10(2 : 5), в частности композиция с сиккативной смесью из *o*-фенантролина и Mn-нафтената (в весовом соотношении модификатор: Mn = 2 : 5), связующие, обычно применяемые в красках, лаках, эмалях, типографских красках и красках для набивки линолеума, и содержащие остатки жирных к-т, высыхающих или полувысыхающих масел, а также смесь Mn-сиккатива и α,α^1-дипиридила в весовом соотношении модификатор: Mn $\cong$ 0,5 : 10. Я. К.

76472 П. Получение окрасок (Producing dycings) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 161679, 17.03.55

Прочные окраски на анодно-оксидированном алюминии получают из водяной бани с применением Co- или Cr-содержащих моноазокрасителей, содержащих не меньше 2 сульфогрупп, общей ф-лы $(HO_3S)(OH)R-N=N-R'(OH)$ (где R — бензольный остаток, содержащий в 1-положении оксигруппу, во 2-положении азогруппу и в 6-положении сульфогруппу; R′ — радикал оксисоединения, содержащий азогруппу в соседнем положении к оксигруппе; этот радикал содержит два 6-членных сконденсированных ядра, связан с 9- или 10-членным кольцом и содержит не больше 1 атома N в α-положении). В. У.

76473 П. Способ нанесения светлых покрытий на окрашенные в черный цвет листы из полимеризационных пластиков или полотнища пропитанной ткани. Загель (Verfahren zum Aufbringen einer hellen Deckschicht auf schwarz eingefärbte Polymerisatkunstharzschichten oder auf mit schwarz eingefärbten Polymerisatklunstharzen beschichtete bzw. imprägnierte Gewebebahnen. Sagel Hans). Пат. ФРГ 931585, 11.08.55

Для нанесения светлых покрытий на окрашенные в черный цвет материалы из полимеризационных пластиков (поливинилгалогенидов, поливиниловых эфиров, поливинилового спирта, полиизобутилена и др.) лист материала предварительно покрывают порошком металла в таком р-рителе, который обладает хорошим растворяющим действием по отношению к полимеру. Можно также опудривать металлич. порошком еще не высохшую окончательно поверхность листового материала в процессе его произ-ва с последующим пропусканием материала через отжимные валки. Напр., джутовую ткань пропитывают смесью (в ч.) 50 полиизобутилена, 10 сажи, 25 битума, 15 ZnO и 150 бензина (т. кип. 140—180°), опудривают влажную поверхность Al-порошком, пропускают ткань через отжимные валки, нагретые до 60—70°, и высушивают в сушилке. Материал применяют в качестве кровли для железнодорожных вагонов. А. Ж.

76474 П. Гидрофобизация различных предметов. Штамм, Аренс (Silikonisieren von Gegenständen aller Art. Stamm Hellmuth, Arens Hugo) [The Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 903621, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2790 (нем.)]

Для гидрофобизации различных изделий (силикатных или керамич. материалов, текстиля, вискозы или прессформ) используется полисилоксановая эмульсия (Пат. ФРГ 900018, РЖХим, 1956, 23922). Изделия (напр., бутылки или ампулы) после обработки эмульсией ополаскиваются мягкой или дистилл. водой и высушиваются при ~ 200° для отверждения пленки. А. Ж.

76475 П. Материалы и метод подготовки поверхности металлов с целью улучшения адгезии к лакокрасочным покрытиям (Method of and materials for producing paint-bonding surfaces on metal) [American Chemical Paint Co.]. Англ. пат. 714541, 1.09.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2930, 1371 (англ.)]

Метод подготовки стали и цинковых сплавов с целью получения адгезионноспособного слоя под различные лакокрасочные материалы (краски, лаки, олифы, японский лак и воски) заключается в очистке поверхности р-ром, содержащим ионы Cl′, F′ и хромата при pH 0,8—5,5. Процентное соотношение между указанными соединениями соответственно 0,05—17 : 0,5—2,0 : 0,05—5. Предполагается, что арсенаты и фосфаты отсутствуют. Хлориды могут быть заменены более активными бромидами. Р-р действует в течение 5—90 сек. при 22—34° и не является токсичным. Предусматривается применение хромовой к-ты, галлоидов и ферроцианидов, в результате чего на металле образуется черная матовая пленка. К. Б.

76476 П. Печатание на поливинилхлоридных пленках. Симура (Dye printing of vinyl chloride films. Shimura Kichizo). Япон. пат. 144, 11.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13276 (англ.)]

Родаминовый краситель (10 ч.) в небольшом кол-ве спирта разбавляют 200 *мл* амилацетата. 1 *л* полученного р-ра смешивают с 700 *г* густой пасты, печатают на винилхлоридной пленке и сушат 8 час. при 80°. М. Г.

См. также: Анализ пигментов, содержащих Fe и Mn 75360

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

76477. Перспективы использования коры в качестве химического сырья. Врум (The future of bark as a chemical raw material. Vroom A. H.), Chemistry in Canada, 1955, 7, № 11, 74, 76, 78 (англ.)

Обзор работ о хим. составе и использовании коры канадских хвойных и лиственных пород. Библ. 23 назв. Н. Р.

76478. Составные части древесины и ее объемное набухание. Феррейтер (Holzkonstituenten und Raumquellung des Holzes. Vorreiter Leopold), Holz Roh- und Werkstoff, 1954, **12**, № 6, 223—226 (нем.)

Установлено отсутствие зависимости между объемным набуханием древесины и содержанием в ней целлюлозы или лигнина и обнаружена зависимость объемного набухания древесины от содержания в ней полиоз. Г. Б.

76479. Влияние формальдегида на стабилизацию размеров древесины. Таркоу, Стамм (Effect of formaldehyde treatments upon the dimensional stabilization of wood. Tarkow Harold, Stamm Alfred J.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, **3**, № 2, 33—37 (англ.)

Пары формальдегида в присутствии крепкой минер. к-ты в качестве катализатора значительно стабилизируют размеры древесины. Практически этот способ не может быть рекомендован из-за возникающей хрупкости древесины. Е. Г.

76480. Образование динитрогваякола при нитровании лигнина и лигнинных моделей. Густафссон, Андерсен (The formation of dinitroguaiacol by nitration of lignin and lignin models. Gustafsson Charley, Andersen Lars), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 1, 1—2, 4 (англ.)

Нитрованием древесной муки азотной к-той в эфире

при т-ре ~20° в течение одного часа было получено небольшое кол-во 4,6-динитрогваякола (I). Нитрованием модельных в-в установлено, что эта р-ция не идет, если фенольные гидроксилы метилированы. Колич. определение выхода I с помощью спектрофотометра Бекмана после хроматографирования показало, что в лигнине еловой и сосновой древесины (1,66—1,52% I) одна группа типа RC_6H_3 = *n*-OH-*м*-OCH_3, где R — CH_2OH, CH_2O-алкил, CHO, COOH, приходится примерно на 15 фенилпропановых единиц, а в лигнине березовой и ольховой древесины (1,04—1,05% I) одна группа этого типа приходится на 25 фенилпропановых единиц. М. Ч.

76481. Образование гуминовых кислот из лигнина. Флайг (Zur Bildungsmöglichkeit von Huminsäuren aus Lignin. Flaig W.), Holzforschung, 1955, **9**, № 1, 1—4 (нем.; рез. англ.)

Высказано предположение, что лигнин можно считать одним из источников образования гуминовых к-т. В первой ступени деструкции лигнина происходит потеря метоксильных групп, в результате чего образуются фенольные в-ва. Указывается возможность полимеризации хинона в щел. р-ре и описываются получаемые в этих р-циях путем разрыва кольца дикарбоновые к-ты. Они являются моделями для построения гуминовых к-т из продуктов разложения лигнина. М. Ч.

76482. Получение высших эфиров. Рыбников А. Н., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 22—23

Для получения высших эфиров используются кислые кубовые остатки от непрерывной этерификации лесохим. уксусной к-ты *н*-бутанолом и кубовые остатки от ректификации сырого бутилацетата (I). Кубовые остатки от этерификации, содержащие пропионовую, масляную, валериановую к-ты и смеси эфиров этих к-т, доэтерифицируют *н*-бутанолом в цехе высших эфиров. Смесь бутиловых эфиров уксусной к-ты и ее гомологов вместе с кубовыми остатками от ректификации I нейтрализуется 5—8%-ным р-ром кальцинированной соды в нейтрализаторах и ректификуется. 1-я фракция — сырой I отгоняется до 116° при атмосферном давлении. 2-я фракция — технич. I отгоняется при 117—128° при атмосферном давлении. 3-я фракция (1-я промежуточная), 4-я (бутилпропионат), 5-я (2-я промежуточная) и 6-я (бутилбутират) отгоняются при вакууме 360 *мм* рт. ст. соответственно при 110—120°, 120—130°, 130—140° и и 140—150°. 3-я фракция возвращается на ректификацию вместе с кубовыми остатками, 5-я присоединяется к 3-й. Остальные фракции — готовые продукты. Кубовый остаток от ректификации состоит в основном из бутилизовалерианата. А. Х.

76483. Нейтральные масла древесных смол. Силищенская Н. М., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 11—13

Нейтральные масла (нерастворимая в щелочи часть смоляных масел) древесной газогенераторной смолы представляют собой смесь примерно равных кол-в ароматич. углеводородов (нафталин и его производные, производные антрацена и фенантрена) и кислородных соединений (спирты и карбонильные соединения). В чистом виде выделены и охарактеризованы нафталин, диметилнафталин, диметилантрацен, дегидроретен, парафин. Нейтр. масла содержат (в %) спиртов 19, альдегидов 14 и простых эфиров 5. А. Х.

76484. Быстрый метод определения влажности живицы. Снесарев К. А., Воробьева М. Т., Зараковская А. И., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 19

Предложен диэлектрич. метод определения влажности живицы. Метод основан на разнице диэлектрич. проницаемости воды и других компонентов живицы (для воды при 18° она составляет 81, а для других компонентов живицы от 2 до 7). Для определения использован влагомер ВЭБ, датчик которого переделан авторами и приспособлен для испытания живицы. По калибровочному графику по снятым показаниям прибора находят соответствующее значение влажности. Приведена пропись метода. А. Х.

76485. О применении абиетиновой смолы и ее производных в промышленности. Медников Ф. А., Жернакова В. Н., Техн. информ. по результатам научн.-исслед. работ. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 38, 21—26

Приведены режимы получения глицеринового эфира абиетиновой смолы, являющейся продуктом переработки еловой серки, и препарата СНВ, представляющего натриевые соли смоляных к-т абиетиновой смолы. Выявлены возможности использования абиетиновой смолы и ее производных (эфир, СНВ) в электротехнике, лакокрасочном произ-ве, горнорудном деле и для проклейки бумаги. А. Х.

76486. Быстрый цеховой метод определения температуры размягчения канифоли. Снесарев К. А., Воробьева М. Т., Агеев М. Е., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 4, 17—18

Сущность метода заключается в определении времени, необходимом для размягчения канифоли (К) в кипящей воде. После определения времени находят т-ру размягчения испытуемой К по соответствующему калибровочному графику. Описаны методика работы и схема цехового прибора для определения времени размягчения К. Калибровочный график был построен на основании результатов определения т-ры размягчения 51 образца готовой к разливу К на описанном цеховом приборе и лабор. приборе ЦНИЛХИ. А. Х.

76487. О производстве сахара из древесины (木から砂糖をつくる (實業之日本, Дзицугё-но нихон, 1956, **59**, № 9, 156—157 (япон.)

76488. Осахаривание древесины по способу «Рейнау». Хеглунд (Добијање међера из дрвета по поступку Rheinau. Хеглунд Ерик), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 6, 381—383 (серб.; рез. нем.)

Проводится предварительный гидролиз гемицеллюлоз древесины разб. HCl (удаление маннозы, ксилозы и арабинозы) и после их отделения гидролиз конц. HCl. Удаление HCl из гидролизатов производится при помощи ионообменных смол. После такой очистки глюкоза очень быстро кристаллизуется, отличаясь высокой чистотой уже после первой кристаллизации. Из 100 *кг* хвойной древесины получается: 31 *кг* кристаллич. глюкозы, 30 *кг* сахаров в маточном р-ре и в предварительном гидролизате в виде сиропа желтоватого цвета, а также 30 *кг* лигнина, используемого в резиновой пром-сти и при произ-ве аккумуляторов. На достаточно крупной установке получение глюкозы из древесных отходов обходится дешевле, чем из кукурузы. Л. Ш.

76489. Сушка древесины парами органических жидкостей. Кауман (Séchage par vapeurs organiques. Kauman W. G.), Rev. bois, 1955, **10**, № 11, 3—6 (франц.)

Изучены условия ускоренной сушки досок (лиственных и хвойных пород) и железнодорожных шпал путем обработки парами органич. жидкостей, скрытая теплота конденсации которых вызывает испарение влаги, находящейся в древесине. Опытная установка (в Мельбурне) состоит из цилиндрич. камеры диам. 0,4 и длиной 2,30 *м*, испарителя производительностью 2—3 *л* в мин., холодильника и сосуда для разделения сконденсировавшихся паров и воды. Обычно используют пары ксилола, толуола, тетрахлорэтилена. Воздушносухие доски, толщиной в 25 *мм*, могут быть высушены до 12% влажности за время от 4 до 25 час. Сушка производится при нормальном давлении и в случае древесины, подверженной растрескиванию, под вакуумом (50—150 *мм* остаточного давления) и при сохранении

определенной т-ры. При сушке этим методом древесина несколько темнеет. Н. Р.

76490. **К вопросу о расчете расходуемого масла на пропитку древесины. Ханмамедов К. М.**, Докл. АН АзССР, 1955, **11**, № 4, 279—283 (рез. азерб.)

Предложена ф-ла для расчета потребного кол-ва масла на пропитку древесины. Е. А.

76491. **Новые способы консервирования древесины и деревянных построек. Тейле** (Moderne Verfahren zur Konservierung von Holz und Holzbauten. Theile Klaus), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 1, 15—20 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены современные способы защиты древесины от грибков и насекомых и таблица наиболее употребительных антисептиков с указанием способов их применения и нужных конц-ий. Н. Р.

76492. **Источники для получения целлюлоз и их углеводные компоненты. Уайз** (Carbohydrate constituents of pulps and pulp sources. Wise Louis E.), Indian Pulp and Paper, 1956, **10**, № 8, 395—398 (англ.)

Дано краткое содержание докладов на 128 собрании Американского хим. о-ва (влияние гемицеллюлоз на свойства целлюлозы, составные части холоцеллюлозы, содержащейся в бумаге из целлюлозы березы и их ацетильные производные, определение карбоксильных групп, фракционирование сульфитных целлюлоз, гемицеллюлозы из западного гемлока, дисахариды из α-целлюлозы, гемицеллюлозы из сосны, осины и березы, исследования ксилана, сахариновые к-ты в черном щелоке, устойчивость пентозанов к к-там, выделение гемицеллюлоз из холоцеллюлозы осины, исследования лигнина). Ю. В.

76493. **Термохимическое исследование реакции целлюлозы с щелочью. Швабе, Тробиш** (Thermochemische Untersuchungen über die Alkalisierung von Zellstoffen. Schwabe Kurt, Trobisch Ursula), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 3, 55—58 (нем.)

Калориметр (К) (приложен чертеж) для быстрого определения теплоты р-ции целлюлозы с р-рами NaOH с хорошей воспроизводимостью результатов состоит из реакционного сосуда, сосуда Дьюара и термометра Бекмана. Период выравнивания т-ры до начала опыта 2 часа, продолжительность измерения теплоты р-ции 40 мин.; водяное число К определяют с помощью платинового электронагревателя в условиях, близких к условиям р-ции. К пригоден также для других определений. С помощью указанного К установлена линейная зависимость повышения теплоты р-ции в зависимости от содержания примеси смол в целлюлозе. Попытка найти зависимость теплоты р-ции от степени полимеризации целлюлозы не привела к положительным результатам. Ю. В.

76494. **Целлюлозный завод в Якобштате компании Jakobstads Cellulosa AB — Pietarsaaren Selluloosa OY. Альфтхан** [Cellulosafabriken i Jakobstad. (Jakobstads cellulosa AB — pietarsaaren selluloosa OY). Alfthan Harry), Paperi ja puu, 1953, **35**, № 12, 495—500 (фин.; рез. русс.)

76495. **Мокрое или сухое сепарирование. Иёрг** (Naß- oder Trockenseparation? Jörg), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 2, 41 (нем.)

Показаны преимущества мокрого сепарирования целлюлозы по сравнению с сухим; дана схема такой переработки. Г. Б.

76496. **Получение из соломы целлюлозы, пригодной для производства ацетилцеллюлозы. II. Влияние содержания кремневой кислоты. Яйме, Шейринг** (Acetatzellstoffe aus Getreidestroh. II. Einfluss des Kieselsäuregehaltes. Jayme Georg, Scheuring Ludwig), Das Papier, 1953, **7**, № 15/16, 298—305; № 17/18, 347—351 (нем.; рез. англ., франц.)

Пшеничную солому разделяли на междоузлия, узлы, листья и колосья, причем содержание их в процентах от веса сухой соломы соответственно 52,4; 9,2; 29,1 и 9,3. Анализ показал, что 51,3% от всего кол-ва золы и 52,9% от общего содержания SiO_2 концентрируется в листьях. Выход целлюлозы (Ц) при сульфатной варке с предгидролизом составил из междоузлий 29,55%, из листьев 21,95% Предгидролиз производили водой при 180°. Ц из листьев отличалась меньшим содержанием α-целлюлозы (90,11% против 95,65%), чем Ц из междоузлий, меньшей степенью полимеризации (665 против 774%) и высокой зональностью (3,35% против 0,21%); при многоступенчатой отбелке Ц из листьев требовала значительно большего расхода отбеливающих средств и отбелка давала значительно меньший эффект. Ц из листьев совершенно не пригодна для ацетилирования, а из колосьев мало пригодна, т. к. дает мутные и темные р-ры ацетатов. Присутствие этих частей в соломе поступающей на варку, неблагоприятно влияет на свойства получаемой Ц. См. РЖХим, 1955, 10665. В. В.

76497. **Завод сульфатной целлюлозы. Олкорн** (Engineering a sulphate pulp mill. Alcorn Gerald), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1954, **17**, № 10, 198—202 (англ.)

Описаны целлюлозный завод «Everett Kraft Mill» «Weyerhaeuser Timber Company», его оборудование, условия водоснабжения, энергетич. база. Е. К.

76498. **Целлюлоза из лиственной древесины, полученная обработкой щепы едким натром. Вилар** (Pâte de feuillus obtenue par traitement des copeaux avec la soude caustique à l'air libre. Vilars J.), Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 67—68 (франц.)

Щепу граба, тополя, березы, липы, дуба и бука обрабатывали едким натром на холоду, при 60 и 90° в открытом сосуде без размешивания. Полученные образцы целлюлозы (Ц) после очистки обладают удовлетворительной устойчивостью, в частности Ц из березы. Образцы Ц из тополя и бука, после обработки на холоду, светлые. Полученная Ц может быть использована в произ-ве картона и, из некоторых пород, в произ-ве бумаги. Ю. В.

76499. **Производство полуцеллюлозы из буковой древесины. Кац** (Obtinerea pastei chimico-mecanice din lemn de fag. Katz S.), Ind. lemn., celul, şi hirt., 1956, **5**, № 5, 221—225 (рум.; рез. рус., нем.)

Приведены результаты предварительных исследований по получению полуцеллюлозы. А. Х.

76500. **Полуцеллюлозы из хвойных и лиственных древесных пород. Брехт, Пульст** (Chemische Schliffe aus Nadelhölzern und Laubhözern. Brecht Walter, Pulst Sepo), Das Papier, 1955, **9**, № 23—24, 551—562 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованы различные способы обработки древесины (еловой, сосновой, березовой, осиновой и буковой) перед ее дефибрированием. Древесина подвергалась вакуумированию, пропариванию с различными хим. реагентами (поваренной солью, известковой водой, сульфитом кальция, моносульфитом Na + бикарбонатом Na). Описано оборудование, на котором производились опыты. М. Н.

76501. **Отношение к размолу полуцеллюлозы в сравнении с другими полуфабрикатами бумажного производства. Брехт, Пульст** (Das Mahlverhalten chemischer Schliffe im Vergleich mit dem anderer Halbstoffe der Papierfabrikation. Brecht Walter, Pulst Sepo), Das Papier, 1956, **10**, № 1—2, 12—16 (нем.; рез. англ., франц.)

Образцы для испытания готовились тремя различными способами: 1) из еловой древесины по методу Либби-о-Нейл, 2) из еловой древесины мягкой моносульфитной варкой и 3) из тополевой древесины по методу Либби-о-Нейл. Обработанная хим. реагентами древесина подвергалась затем дефибрированию обычным способом на дефибрере. Полученные продукты подвергались размолу

на мельнице Иокро до разной степени помола. Из полученной массы изготовлялась бумага, которая затем испытывалась на белизну, об. вес, сопротивление раздиранию, излому, продавливанию и разрывную длину. Испытания показали, что полученный продукт следует рассматривать как полуцеллюлозу, свойства которой лежат между целлюлозой и древесной массой и зависят как от предварительной обработки, так и от режима дефибрирования. Эти свойства можно изменять в широких пределах. Полуцеллюлозы получены с высоким выходом сравнительно светлого цвета, приближающимся к небеленой сульфитной целлюлозе, высокой механич. прочности, которая может быть еще повышена размолом, и с хорошей обезвоживаемостью. С. И.

76502. Отбелка перекисью. Хентола (Peroksidivalkaisusta. Hentola Yrjö), Paperi ja Puu, 1956, **38**, № 4a, 167—173 (фин.; рез. англ.)

Даны условия отбелки перекисью древесной целлюлозы (сульфитной и сульфатной) и древесной массы. А. Х.

76503. Промывка целлюлозы после отбелки. Бенко (Pranje bijeljene celuloze. Benko Stane), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 11, 309—312 (хорв.)

Дан анализ работы барабана для промывки целлюлозы и приведена диаграмма для определения оптимальных условий промывки при соответственно миним. расходе воды, времени и энергии. З. Б.

76504. Об определении молекулярного веса целлюлозы в растворе куприэтилендиамингидрата. Маркс (Über die Bestimmung des Molekulargewichtes von Cellulose in Kupferäthylendiamin (Cuen). Marx Marianne), Das Papier, 1956, **10**, № 7—8, 135—139 (нем.; рез. англ., франц.)

Определение вязкости и степени полимеризации целлюлозы (Ц) более надежно в р-ре Ц в куприэтилендиамине (КЭ), чем в медноаммиачном р-ре, так как в первом окислительная деструкция Ц кислородом воздуха протекает менее интенсивно. Приведены данные, характеризующие поведение Ц в р-рах в КЭ. Исследованию подвергался материал со степенью полимеризации 1500—8000. Измеряемые числа характеристич. вязкости не зависят от состава и содержания Cu в КЭ. Описаны простой способ растворения Ц в КЭ и быстрый и простой способ определения степени полимеризации Ц в р-рах в КЭ. Ю. В.

76505. Карбоксиметилцеллюлоза. Кирмаер (Carboximetilceluloza. Kirmaer G.), Rev. chim., 1956, **7**, № 5, 291—293 (рум.; рез. рус., нем.)

Приведены методы изготовления, свойства и области применения. А. Х.

76506. Выделение и идентификация ваниллила из продуктов окисления отработанных сульфитных щелоков. Джонсон, Маршалл (The isolation and identification of vanillil in the oxidation products of sulfite waste liquor. Johnson A. Margaret, Marshall H. Borden), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2355—2336 (англ.)

Окисление сульфитных щелоков (СЩ) проводят в спец. реакторе снабженном турбомешалкой. 95 *л* сброженных СЩ (содержащих 53,1 *г/л* лигнина) смешивают с 11,3 *кг* $Ca(OH)_2$, пропускают воздух (скорость 14,5 *кг/час*, давл. 10 *ат*), смесь нагревают (80 мин., т-ра 170°). Охлажд. реакционную массу подкисляют CO_2, H_2SO_4(pH 6,2), экстрагируют $C_6H_5CH_3$. Экстракт (содержащий ваниллил (I), ванилин (II), ацетованиллон и т. д.) промывают 10%-ным р-ром NaOH, подкисляют SO_2 (II определяют осаждением *м*-нитробензоилгидразином). Осадок, выпавший после нескольких часов стояния, отфильтровывают, промывают, сушат. Получают 16,6 *г* технич. I. Осадок растворяют в $NaHCO_3$ и осаждают I H_2SO_4, выход 10,2 *г*, т. пл. 227—228° (из абс. сп.). Моно-2,4 динитрофенилгидразон, т. пл. 247,5—248,5° (из сп.). Ацетат ваниллила, т. пл. 139,5—140,5° (из абс. сп.), выход 90%. I переводят действием $(CH_3)_2SO_4$ в продукт идентичный вератрилу, выход 83%, т. пл. 219—221° (из абс. сп.), смешанная проба с вератрилом депрессии не дает. Приведены другие производные I. Г. В.

76507. Варочный аппарат «Пандиа» для непрерывной варки багассы и соломы. Атчисон (Pandia continuous digester for pulping bagasse and straw. Atchison Joseph E.), Paper Trade Rev., 1955, **144**, № 14, 1133, 1134, 1136 (англ.)

Варочный агрегат «Пандиа» состоит из горизонтальных труб, соединенных между собой. Передвижение щепы в трубах производится при помощи шнека. Щепа варится во время этого движения. Подача ее в агрегат производится из бункера при помощи червячного питателя. В настоящее время варочные агрегаты изготовляются из труб с диам. от 305 до 1068 *мм* и число труб от 2 до 8. Производительность агрегатов колеблется от 50 до 175 *т* в сутки. Время варки в случае переработки древесины, колеблется от 10 до 60 мин., т-ра варки 185—190°, давл. ~12 *ат*. При работе с соломой агрегаты несколько видоизменены. Перечислены преимущества варки багассы и соломы процессом «Пандиа». М. Н.

76508. Определение кальция в целлюлозе при помощи пламенного фотометра. Кашинская (Oznaczanie warnia w masach celulozowych za pomoca fotometru płowieniowego. Kaszynska Janina), Prace Inst. celul.-papiern., 1955, **4**, № 2, 55—60 (польск.; рез. русс., англ.)

Определено содержание Ca в шести видах вискозной целлюлозы методом титрования и фотометрическим (фотометр Цейсса модель III). Результаты, полученные фотометрич. методом, точнее результатов, полученных по методу титрования; кроме того, он отличается большой быстротой и дешевизной. Анализы правильны при содержании Ca в испытуемом р-ре в пределах 0,01—0,001%. Фотометрич. метод можно рекомендовать для серийных определений Ca в вискозной целлюлозе. А. Х.

76509. Прибор для контроля за процессом варки целлюлозы. Бондаренко С. С., Бум. пром-сть, 1956, № 5, 21

Принцип работы прибора основан на изменении интенсивности светового потока, пропускаемого через измеряемую жидкость во время варки целлюлозы, и на способности фотоэлемента превращать направленный на него световой поток в электрич. ток. По тому же принципу сконструирован прибор для определения конц-ии массы в ролах, массных бассейнах, напорном ящике бумагоделательной машины и в сточных водах. Прибор может быть использован для определения плотности бумажного полотна. Приведена принципиальная схема потока. Г. Б.

76510. Второй пленум Центрального правления НТО бумажной и деревообрабатывающей промышленности., Бум. пром-сть, 1956, № 4, 29—30

76511. Проклейка бумаги хлорированным парафином. Опреску (Incercări de încleiere a hîrtiei cu răşini de clorparafină. Oprescu Gh.), Ind. lemn. celul. şi hîrt.. 1956, **5**, № 4, 178—186 (рум.; рез. русс., нем.)

Отмечаются преимущества (технич. и экономич.) применения для проклейки бумаги хлорированного парафина, содержащего 60—70% хлора по сравнению с канифольным клеем. А. Х.

76512. Новые вещества для проклейки бумаги — димеры алкилкетена. Дейвис, Роберсон, Уэйсгербер (A new sizing agent for paper-alkylketene dimers Davis J. W., Roberson W. H., Weisgerber C. A.), Tappi, 1956, **39**, № 1, 21—23 (англ.)

Димеры алкилкетена (I), получившие в настоящее время технич. применение для проклейки бумаги (Б), имеют общую ф-лу R—CH = C—O—C(-O)CHR, где R — алкил, напр. $C_{16}H_{33}$. Они вступают в р-цию со спир-

тами, образуя эфиры: с первичными и вторичными аминами образуют амиды, с к-тами — ангидриды и, в жестких условиях гидролиза, превращаются в кетоны. I реагируют с OH- группами целлюлозы. Наиболее эффективны для проклейки димеры с насыщ. алкильными группами, содержащими не менее 4 атомов C; обычно применяют димеры тетрадецил- и гексадецилкетена; I не требуют квасцов и могут применяться как в кислых, так и в щел. условиях, следовательно пригодны для материалов, содержащих щел. наполнители, и для проклейки листов, которые не должны содержать квасцов или другого электролита. Являясь жидкостями или низкоплавкими твердыми телами, I при смешении с эмульгаторами легко диспергируют в теплой воде, совместимы с большинством материалов, применяемых для обработки бумаги; поэтому обработку Б проклееной I проводят на обычной аппаратуре. Эффективность I в низких конц-иях (в среднем для проклейки применяют 0,2% I) и высокая устойчивость Б проклеенной I к проникновению в нее р-ров молочной к-ты, щелочей и т. п. позволяют I успешно конкурировать с смоляным клеем и дают возможность создавать новые сорта проклеенных Б. Ю. В.

76513. Модернизация бумагоделательной машины № 2 в Порт Таунсенде. Марриот (Grown zellerbach modernizes No. 2 paper machine at Port Townsend. Marriott R. R.), Tappi, 1955, **38**, № 7, A117—A119 (англ.)

Первоначальная рабочая ширина, скорость и производительность бумагоделательной машины, вырабатывающей крафт мешочную бумагу, были соответственно 6,2 *м*, 150 *м/мин* и ~ 100 *т* в сутки. В результате реконструкции ее рабочая скорость в 1955 г. достигла 395 *м*, а суточная производительность — 346 *т*. Намечается довести рабочую скорость до 450 *м/мин*. С. И.

76514. О диаметрах гладильных цилиндров и давлении пара в них. Булль, Вальберг (Om glättcylinderns diameter och ångtryck. Boll Karl Wahlberg O.), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 18, 668—673 (швед.)

Рассматривается вопрос о целесообразности применения гладильных (янки) цилиндров большого диаметра или цилиндров меньшего диаметра, но при более высоком давлении пара. В результате расчетов сделан вывод, что уменьшать диаметры цилиндров и соответственно поднимать давление пара выше 5 *ати* не рационально. Более высокие давления пара допустимы только для некоторых сортов бумаг (напр., крепированные туалетные бумаги и т. п.), для которых не требуется получения высокой гладкости. М. Н.

76515. Модернизованные прессовые устройства. Лысков М. И., Марков И. Г., Бум. пром-сть, 1956, № 5, 24—25

Для устранения частых обрывов влажного полотна бумаги между гауч-валом и первым прессом на бумагоделательных машинах устанавливают пересасывающие устройства, что связано с необходимостью удлинения сеточного стола и увеличения сушильной части. Рекомендуется одновременно с установкой пересасывающих устройств заменять обычные прессы сдвоенными или строенными. Приведены схемы этих устройств и отмечены выгоды их применения (улучшение процесса формования и сушки бумажного листа, упрощение обслуживания прессовой части машины и наблюдения за ее работой). Г. Б.

76516. Теория эластичных напряжений в зазорах каландров и эффект гистерезиса. Малмстром, Наш (Elastic theory of calender nip stresses and hysteresis effect. Malmstrom Homer E., Nash J. P.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 13, 223—231 (англ.)

76517 К. Состав канифоли и строение смоляных кислот сосны и ели. Комшилов М. Ф. М.—Л., АН СССР, 1955, 75 стр., 4р. 10 к.

76518 П. Способ отбелки дерева, кожи, губки и перьев. Гнант (Verfahren zum Bleichen von organischen Produkten, wie von Holz, Leder, Schwämmen und Federn. Gnant Josef). Швейц. пат. 299803, 1.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4965 (нем.)]

Отбелку производят водн. р-ром х. ч. H_2O_2, связанной в виде твердого в-ва с карбамидом. Преимущества указанного способа: повышенное отбеливающее действие, безвредность для отбеливаемого товара и для потребителя, устранение промывки после беления и неограниченная устойчивость товара. Препарат H_2O_2 должен храниться в неломкой упаковке. Ю. В.

76519 П. Хлорацетат ацетилоксиэтилцеллюлозы. Морган (Hydroxyethyl cellulose acetate chloroacetate. Morgan Paul W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 510699, 8.03.55

Патентуется хлорацетат ацетилоксиэтилцеллюлозы (I), содержащий 0,05—1,7 оксиэтильных групп и 2—3 общих эфирных групп на элементарное звено целлюлозы I может содержать 0,6 хлорацетильных групп, 0,33 оксиэтильных групп и 2—3 общих эфирных группы на элементарное звено целлюлозы или при том же кол-ве общих эфирных групп I—0,05—0,35 оксиэтильных групп. Ю. В.

76520 П. Этилцеллюлоза, содержащая гексахлорциклогексан. Хорст (Ethyl cellulose containing benzene hexachloride. Horst William Peter) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2727824, 20.12.55

Патентуется состав из этилцеллюлозы и гексахлорциклогексана, примешанного в кол-ве 1% от предела совместимости. Ю. В.

См. также: Лесохим. продукты и их применение 76255, 76822, 77073. Аутоокисление пиролиз и исследование в ряду терпенов 74410—74412, 75031, 75035, 75036, 76192. Гидролиз и методы определения 75180—75182, 75330, 75390, 76571, 76589, 76677; 21727Бх, 22193Бх, 22197Бх. Консервирование древесины: определение пентахлорфенола 75584. Целлюлоза и ее производные 75134, 75135, 75460, 75183, 75493, 75576. Бум. произ-во; водоснабжение, использование и обработка сточных вод 75855, 75860, 75866

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

76521. Получение синтетических волокон. Габлер (Die Herstellung der vollsynthetischen Fasern. Gabler R.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 9, 193—194 (нем.)

Приводится краткое описание методов получения различных типов карбо- и гетероцепных полимеров. Описаны методы формования и последующей крутки волокон из указанных полимеров, а также свойства получаемых волокон. Приводится ряд схем и таблиц. Начало см. РЖХим, 1956, 27406. З. З.

76522. Окраска текстильных волокон по способу «колорэй». Лунд (The techniques of using «Coloray». Lund Geoffrey V.), Papers Amer. Assoc. Text. Technol., 1953, **9**, № 1, 39—42 (англ.)

Общие сведения о применении способа окраски волокон по методу «колорэй» фирмы Courtaulds, Ltd при переработке смесок хлопка, вискозного и других волокон. См. также РЖХим, 1956, 41558. А. П.

76523. Работа опытной вискозной установки Норвежского исследовательского института целлюлозы и бумаги. 2. Пористость фильтрующего материала и влияние ее на фильтруемость вискозы. Эллефсен (Experiences with the P. F. I. Viscose Pilot Plant 2. Variations in the porosity of the filter medium and its influence upon the filterability values. Ellefsen Ø.), Norsk skogind., 1954, **8**, № 11, 360—366 (англ.)

Плохая воспроизводимость результатов, получаемых при определении фильтруемости вискоз, связана с влиянием различной пористости фильтрующего материала. Исходя из закона Пуазейля и ур-ния фильтрации, предложенного Германсом и Бреде, автор вывел эмпирич. ур-ния, исключающие влияние пористости фильтра на изменение скорости фильтрации. Коэфф. в эмпирич. ур-ниях рассчитаны автором на основании обработки статистич. методом опытных данных 52 вискозных р-ров. Часть I см. РЖХим, 1956, 45115. П. Ч.

76524. **Промышленное использование растительных белков. Факторы, влияющие на вязкость белковых растворов. (Сообщение VII). Симионеску, Калистру., Опря** (Consideratiuni asupra obtinerii si industrializării proteinelor vegetalefactorii care influentează viscozitatea solutiilor proteice. Comunicarea VII. Simionescu Crist, Calistru Elena, Oprea Joan), Studii si cercetari stiint. Acad. RPR Fil-Laso, 1954, 5, № 1—2, 133—150 (рум.; рез. русс., франц.)

Для выяснения условий регулирования вязкости (η) конц. р-ров белков, выделяемых из подсолнуха и тыквы при получении из них искусств. волокон, было исследовано влияние на η этих р-ров конц-ии белка, т-ры, добавок сернокислых солей, конц-ии NaOH в р-ре и времени созревания. Установлено, что наибольшее влияние на величину η оказывают первые 3 фактора: при этом эффект повышения η р-ров при добавлении сернокислых солей падает в ряду $KCr(SO_4)_2$, $FeSO_4$, $AlK(SO_4)_2$ и K_2SO_4. При формовании волокна из смеси вискозных и белковых р-ров продолжительность созревания должна быть меньше, чем при формовании волокон из вискозных р-ров. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 63131. Л. П.

76525. **Проблемы при производстве искусственного волокна. Зигнер** (Probleme der Kunstfaserherstellung. Signer R.), Chemiker—Ztg., 1955, **79**, № 11, 371—373 (нем.)

Приведены сравнительные данные для различных природных, искусств. и синтетич. волокон: диаграммы нагрузка — удлинение, диаграммы эластичных и пластичных деформаций, данные о теплопроводности, гигроскопичности и влагопроницаемости волокон. Теплопроводность волокон резко возрастает с увеличением плотности их укладки и уменьшается с увеличением содержания воздуха в ткани. Влагопроницаемость различных волокон через слой заданной толщины характеризуется следующими данными: для вискозного волокна 3,5 (по сравнению с пустым сосудом того же размера, для которого влагопроницаемость принята равной 1), для хлопка 2,5, для шерсти и казеинового волокна 1,1. Чем выше влагопроницаемость, тем хуже «физиологич. теплоизоляция». Если заполнить сосуд волокном, оставляя промежутки воздуха толщиной в 1 *см*, влагопроницаемость всех волокон снизится до 1, т. е. теплоизоляция улучшится. Библ. 10 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 19419. А. П.

76526. **Влияние света на текстильные волокна. Ульрих** (Die Einwirkung des Lichtes auf Texilfasern. Ulrich Herbert M.), Prakt. Chem., 1954, **5**, № 10, 235—238 (нем.)

Приводятся данные о светостойкости различных природных и хим. волокон. Подтверждается вывод о том, что наиболее светостойким волокном является полиакрилонитрильное, а затем полиэфирное волокно. Делается попытка установить связь между хим. строением волокон и их светостойкостью. Указывается ряд мероприятий, уменьшающих потери прочности волокна при облучении (в частности, устранение добавок TiO_2 в качестве матирующего реагента), и подбор соответствующих красителей, снижающих фотохим. деструкцию полимеров. Часть II см. РЖХим, 1956, 62848. З. Р.

76527. **Химические и физические свойства волокна терилен. II.** (Chemische und physikalische Eigenschaften von Terylene.—), SVE Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 9, 409—415 (нем.)

Приводятся данные о механич. свойствах, гигроскопичности, эластичности волокна терилен по сравнению с другими волокнами, об устойчивости терилена к действию к-т различной конц-ии при различной т-ре, к действию 4—12,4%-ной NaOH при 100°, к действию окислителей и восстановителей, данные о термостойкости и светостойкости терилена по сравнению с другими волокнами. Часть I см. РЖХим, 1956, 63429. З. Р

76528. **Быстрый метод распознавания текстильных волокон. Фишер-Бобзин** (Verbesserter Schnellnachweisplan für alle derzeit bedeutenden Textilfasern. Fischer-Bobsien C.-H.), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 21, 1410—1412 (нем.; рез. англ., франц., исп.) См. РЖХим, 1956, 14607.

76529. **Кинетика абсорбции воды и водорастворимых веществ сухой вискозной пленкой и вискозным волокном. Манн, Мортон** (The kinetics of absorption of water and aqueous solutes by dry viscose cellulose (The physical chemistry of dyeing and tanning). Mann H., Morton T.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 16, 75—84 (англ.)

Для сухого вискозного волокна и целлофановой пленки было определено поглощение воды и водорастворимых в-в после пропитывания волокна или пленки водой, или р-ром и отжима между отжимными валиками. Исследование скорости поглощения воды, электролитов, мочевины, глицерина и сахарозы показало, что все эти в-ва поглощаются быстро, и процесс поглощения их вискозной пленкой заканчивается в 30—80 сек. Характерной константой является время поглощения половины равновесного кол-ва в-ва. Эта константа равна для целлофановой пленки с толщиной 0,040 *мм* при 0° для воды 16 сек., для различных Na-солей — 20—30 сек., для мочевины — 18 сек., для сахарозы — 40 сек. Субстантивные красители поглощаются вискозным волокном и пленкой медленно и процесс их поглощения резко отличается от процесса поглощения воды и водорастворимых в-в меньшего молекулярного веса. Некоторая, небольшая часть красителя сорбируется волокном или пленкой быстро, но затем наблюдается переход части поглощенного красителя в р-р. Затем происходит дополнительное медленное поглощение красителя вплоть до равновесной величины. В первый период процесса красители, так же как вода и другие в-ва, поглощаются внешним слоем волокна или пленки. Но в дальнейшем в результате медленной диффузии красителей диффузия внутри целлюлозного волокна или пленки происходит медленно, а диффузия красителя из пленки в р-р может идти быстрее. Были вычислены коэфф. диффузии, которые оказались для воды и простых водорастворимых соединений равными 10^{-6} до 10^{-7} *см²/сек*, а для красителей значительно меньше — от 1,3 до $5{,}0 \times 10^{-9}$ *см²/сек*. Энергия активации процесса диффузии прямых красителей в вискозное волокно и пленку оказалась равной 17 000 *кал/моль*, воды и водорастворимых простых соединений 7000 *кал/моль*. См. также РЖХим, 1956, 62859. А. П.

76530 П. **Способ получения смеси полимеров** (Verfahren zur Herstellung eines Polymergemisches) [The Chemstrand Corp.].Швейц. пат. 302490, 03.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8292 (нем.)]

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что, с одной стороны, путем полимеризации в водн. среде в присутствии соли щел. металла перкислоты, кол-во которой достаточно для поддержания кислой р-ции дисперсии, получается водн. дисперсия полимера, содержащего $\geqslant 90\%$ акрилонитрила, а с другой стороны — по-

лучается водн. дисперсия полимера, содержащего 15% четвертичного амина с одной группой $>C=C<$. При смешении кислой и щел. дисперсий образуется осадок смеси полимеров, который отделяется. В качестве четвертичного амина применяются: 2-, 4-, 5-этил-2-, 5-метил-2-винилпиридин. Р-р продукта р-ции в N,N-диметилацетамиде прядется в воду, образуются волокна, легко окрашивающиеся кислотными красителями. М. А.

76531 П. Способ переработки ароматических полиэфиров, полученных из ароматических дикарбоновых кислот и гликолей в растворе (Procédé pour la préparation, en vue du filage, de polyesters aromatiques condensés dans des solvants, formés avec des acides dicarboxyliques aromatiques ou leurs dérivés et des glycols) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1078845, 23.11.54 [Bull. Inst. text. France, 1955, № 54, 143 (франц.)]

Полиэфир, содержащий до 40% р-рителя (желательно 25—30%), резко охлаждается в холодной воде или на охлажденной поверхности. Получаются аморфные прозрачные или непрозрачные кристаллич. ленты, покрытые твердой пленкой, не позволяющей воде проникнуть внутрь. Они нарезаются на мелкие кусочки, которые затем равномерно нагреваются в сосуде, на дне которого скапливается р-ритель. Т-ра в сосуде вначале 180°, вакуум — 5—10 *мм*, затем т-ра постепенно поднимается до 210°, но не более чем до 240°, до полного удаления р-рителя. После этого кусочки полимера становятся прозрачными и могут применяться для прядения. С. С.

76532 П. Способ облагораживания регенерированной целлюлозы. Зиферт (Verfahren zur Veredelung von umgefällter cellulose. Siefert Fritz.) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 914489, 5.07.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 12, 1199 (нем.)]

В пат. 902003 описан способ облагораживания осажденной целлюлозы продуктами конденсации мочевины или тиомочевины с CH_2O в присутствии окислителя, вызывающего отвердение. В данном патенте предлагается применить в качестве средства, способствующего затвердеванию, соединения, которые содержат другие катионы, чем катионы аммония и мочевины. См. РЖХим, 1956, 59938. П. Ч.

76533 П. Способ облагораживания текстильных изделий из гидратцеллюлозных волокон. Зиферт (Verfahren zum Veredeln von Cellulosehydratfasertextilgut. Siefert Fritz.) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 936325, 07.12.55

Для улучшения ряда свойств (уменьшения сминаемости, увеличения прочности в мокром состоянии и т. д.) гидратцеллюлозных волокон и изделий из них, предлагается способ обработки водн. 2,5—5%-ным р-ром CH_2O в присутствии небольших кол-в сульфокарбоновых к-т (напр., сульфоуксусной, сульфобензойной и др.) с последующей сушкой при 80—100°. Одновременно с этой обработкой могут быть проведены другие операции, облагораживающие волокно. А. В.

См. также: Сырье для производства искусств. и синтетич. волокон 76376, 76377, 76382, 76384, 76496. Изучение полимеризации капролактама 75171—75173. Строение и свойства искусств. и синтетич. волокон 75136, 75140, 75144, 75147

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

76534. Современная технология жиров и жировых продуктов. II. Краткий очерк исторического развития. III. Источники сырья. Кауфман (Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte II: Kurzer Abriß der geschichtlichen Entwicklung. III. Die Rohstoffquellen. Kaufmann H. P.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 6, 426—428; № 7, 543—548 (нем.)

Обзор. Библ. 100 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 10696. В. Б.

76535. Простая проба, применимая в опытах установления и предупреждения липолитической порчи продуктов, вызываемой микробами. Моссел, Толленар (A simple test for use in experiments on the occurrence and the prevention of microbial lipolytic spoilage in foods. Mossel D. A. A., Tollenaar F. D.), Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol., 1955, **21**, № 3, 247—251 (англ.)

Для опытов брали гидрогенизированный кокосовый жир (т. пл. 27°; эфирное число 257, иодное — 1,7, кислотность 0,07 *мг* KOH на *г*). Питательную среду из 1%-ной декстрозы и 0,5%-ного экстракта дрожжей, различные значения pH в которой получали добавлением 10%-ной винной к-ты, заражали культурой *Candida lipolytica*, после чего покрывали слоем расплавленного жира. После 2 недель инкубации при 30° систему пастеризовали, отделяли жировую фазу и титровали 0,1 н. спиртовым р-ром KOH с фенол-фталеином. Испытаны три группы антимикробных в-в: сложные эфиры галловой к-ты, натриевые соли двух к-т и бензоат натрия. Найдено, что бутил- и октилгаллаты, натриевые соли дегидроуксусной, сорбиновой и бензойной к-т задерживают в большей или меньшей степени разложение жира бактериями, додецилгаллат оказался неактивным. А. Е.

76536. Изучение жирных масел, полученных из некоторых индийских стручковых овощей. Часть I. Митра, Чакрабарти (Studies on the fixed oils obtained from some Indian pulses.— Part I. Mitra C. R., Chakrabarty M. M.), Indian Soap J., 1956, **21**, № 7, 143—144 (англ.)

Изучено масло, полученное из семян Cajans Cajans, сем. *Leguminosea*, экстракцией петр. эфиром (40—60°) с выходом 1,4% от веса семян, $n^{40}D$ 1,4745; сапонификационный эквивалент 318,3; иодное число (Вийс, 30 мин.) 103,6; свободные жирные к-ты (аскорбиновая) 0,2%, неомыляемые 6,1%. Смесь жирных к-т содержит (в %) к-ты: линоленовую 5,56; линолевую 51,4; олеиновую 6,33; насыщ. 36,70. Н. Л.

76537. Взаимозависимость между материалом и растворителем при экстрагировании растительных масел. Христов (Зависимост между материала и разтворителя при екстрахиране на растителни масла. Христов А.), Лека промишленост, 1954, № 7, 22—24 (болг.)

Кратко изложены сущность и механизм экстрагирования растительных масел, применяемые установки (батареи экстракторов, система «Хильдебранд»). Подчеркнуто значение подготовки материала и его влажности (не более 8—10%), качества применяемого бензина и оптимальные условия ведения технологич. процесса для достижения максим. эффекта с наименьшими потерями р-рителя. А. М.

76538. Уменьшение содержания свободного госсипола в хлопковом лепестке по время экстракции растворителем. Арнолд, Джул (The reduction of free gossypol in cottonseed flakes during solvent extraction. Arnold Lionel K., Juhl William G.), J. Amer. Oil Chemists. Soc., 1955, **32**, № 3, 151—152 (англ.)

Изучен процесс экстракции хлопковых семян трихлорэтиленом. Содержание свободного госсипола (**I**) определялось по ранее описанному методу (Pons W. A., Guthrie J. D., J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1949, **26**, 671—676). Найдено, что кол-во **I** в лепестке уменьшается с увеличением т-ры экстракции (от ~ 1,5% при ~ 30° до ~ 0,15% при ~ 95°). При постоянной т-ре экстракции кол-во **I** зависит от остаточного содержания экстрагируемых в-в (ЭВ) в лепестке. При 50° содержа-

ние I понижается на ~ 85% при остаточном кол-ве ЭВ ~1,4% и на ~ 70% при остатке ЭВ 6,0%. Низкая т-ра экстракции дает возможность получить более высокое содержание растворимых протеинов, чем в муке, в которой содержание I понижается тепловой обработкой. Н. Л.

76539. Дегидратированное касторовое масло (Ridesol). Дримуш, Ионеску, Стойка (Uleiul de ricin deschidratat (Ridesol)). Drimus I., Ionescu I., Stoica A.), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3-4, 253—263 (рум.; рез. русс., франц.)

Изложен технологич. процесс дегидратации касторового масла. Рассмотрены факторы (катализаторы, давление, т-ра и продолжительность процесса), влияющие на качество готового продукта. Указаны оптимальные условия обезвоживания масла: т-ра 225°, катализатор $KHSO_4$ (2% от веса масла), давл. 15—20 *мм* рт. ст., т-ра полимеризации 280°. Дана схема установки. Результаты проведенных опытов отражены в таблицах и диаграммах. А. М.

76540. Уменьшение потерь при рафинировании растительных масел. Бичев (Намаляване загубите рафиниране на растителни масла. Бичев Р.), Лека промишленост, 1954, № 9, 17—19 (болг.)

Описаны роль нейтр-ции при рафинации растительных масел. Даны схема аппарата и метод обработки осадка после нейтр-ции: к осадку прибавляют 2% NaCl, подогревают паром до 90° и через 10—12 час. осадок делится на три слоя: верхний — масло, средний — фосфатиды, нижний — вода. Слой масла снова обрабатывают в нейтрализаторе, таким образом из осадка извлекают ~ 50% удержанного им масла. Даны оптимальные условия проведения нейтр-ции для уменьшения потерь. А. М.

76541. Определение потерь при рафинации. Джеймс (The determination of refining loss. James E. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 581—587 (англ.)

Краткое описание истории применения стандартной методики лабор. рафинации и усовершенствованный метод определения содержания в неочищ. масле нейтр. жира. Описаны методы Вессона, метод, основанный на определении в ацетоне, и хроматографич. метод. В. Б.

76542. Непрерывная рафинация пищевых растительных масел. Смит (The continuous refining of edible vegetable oils. Smith Fred H.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **A14**, № 2, 69—73 (англ.)

Неочищенное масло смешивают с р-ром щелочи, соапсток отделяют на суперцентрифуге. Для удаления остаточного мыла масло дважды промывают водой, после чего следует центрифугирование и сушка под вакуумом. Повторная рафинация после гидрогенизации не требуется. Для уменьшения потерь перед обработкой щелочью добавляют 0,5% лимонной к-ты в виде 20%-ного р-ра. В. М.

76543. Обзор исследований земляного ореха и получаемых из него продуктов.— (Synopsis of investigations on groundnut and groundnut products.—), Oils and Oilseeds. J., 1955, 8, № 4, 4—6, 8 (англ.)

Обсуждение результатов применения скорлупы ореха для получения древесного угля, жмыха — для получения белков, масла — для использования в медицине. Приведены также соображения относительно добывания масла и его фракционирования посредством хроматографии. Библ. 35 назв. В. Б.

76544. Изучение стабильности аромата и самоокисления говяжьего жира. Чжан, Куммеров (A study of the flavor stability and autoxidation of beef fats. Chang S. S., Kummerow F. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 547—551 (англ.)

Исследование показало, что неприятный запах пищевых жиров не является результатом возникновения окислительных полимеров, так как обнаруживается при порче жиров и в условиях исключающих появление полимеров. Летучие пахучие в-ва, выделенные из свежего пищевого жира, являются сложными соединениями, не взаимодействующими с $NaHSO_3$ и NH_2OH и согласно ИК-спектру они могут содержать карбонильные группы, алифатич. простые эфиры, сложные эфиры, сопряженные связи и связи углерод—азот, а также 6-членное лактонное кольцо. После удаления этих соединений из жира и самоокисления остатка при 65° образуется другой тип пахучих в-в, содержащих карбонильные соединения, взаимодействующие с $NaHSO_3$ и NH_2OH. Характерный запах олео-маргарина и пищевого жира может быть удален селективным гидрированием на никеле при атмосферном давлении (0,5—1,5 час., 90—110°). При этих условиях гидрогенизации т-ра плавления увеличивается не больше, чем на 2°, а иодное число уменьшается меньше, чем на 4, но значительно уменьшается содержание линоленовой и арахидоновой к-т; что, очевидно, является причиной смягчения аромата и увеличения стабильности гидрогенизованного жира. Г. М.

76545. Антиокислительное действие розмарина. Рац, Оштрич (Antioksidativno djelovanje ružmarina. Rac Marijan, Oštrič Biserka), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 11, 301—306 (хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Описаны приготовление и исследование в-ва, полученного из листьев розмарина, применяющегося в качестве противоокислителя. Лучшие результаты получены для метанольного экстракта листьев розмарина, очищ. бензином и эфиром. Противоокислительное действие этого экстракта мало отличается от действия известных в настоящее время противоокислителей. А. В.

76546. Метанолиз триглицеридов. Хартман (Methanolysis of triglycerides. Hartman L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 3, 129 (англ.)

На образцах воловьего жира, хлопкового и льняного масел исследованы щел. катализаторы метанолиза жиров. Степень метанолиза в присутствии испытываемых катализаторов определялась по кол-ву свободного глицерина в водн. экстракте, который получался после извлечения органич. массы диэтиловым эфиром, причем это извлечение выполнялось после обработки продукта р-ции (метанолиза) уксусной к-той. Побочная р-ция омыления жира оценивалась на основании определения кислотного числа извлеченной эфиром жировой массы и ее числа омыления. Наилучшим катализатором оказался $NaOCH_3$. Г. М.

76547. О методе одновременного гидролиза жиров и увеличения содержания твердых жирных кислот. Ранков, Чобанов (Über ein Verfahren zur Fettspaltung und gleichzeitigen Vermehrung der festen Fettsäuren. Rankoff G., Tschobanov D.), Докл. Болгар. АН, 1955, 8, № 2, 49—52 (нем.; рез. русс.)

Описаны опыты по гидролизу оливкового и пальмового масел и говяжьего и костного жиров в закрытой трубке при 220° в течение 3—4 час. в присутствии 50% воды, 1% серы или 3% фосфора. В результате почти полного расщепления жиров жирные к-ты содержали большее кол-во твердых жирных к-т, чем исходный жир. Установлено, что это происходит вследствие элаидинирования олеиновой к-ты. Опытами по элаидинированию олеиновой к-ты в присутствии селена и его соединений (SeO_2, H_2SeO_3, H_2SeO_4), а также теллура и его соединений (TeO_2 и H_2TeO_4) доказано, что только селен и его соединения обладают этой способностью, которая проявляется также одновременно с расщеплением жиров в автоклаве в присутствии 1% селена при нагревании в течение 4 час. при 220—225° (24—26 *ати*). Указывается, что элаидинированные жиры дают мыло с повышенной моющей способностью. Глицериновая во-

да, полученная при опытах, чиста, прозрачна и бесцветна. Г. Ш.

76548. Экспульсионная установка для вытопки жира в эксплуатации. Либерман С., Петровский В., Асланов В., Жижневский В., Мясная индустрия СССР, 1955, № 4, 28—31

Описана установка непрерывного действия для вытопки жира, состоящая из экспульсора, циклона с конденсатором, ротационного фильтра, винтового пресса, сепараторов и охладителя. Экспульсор, являясь комбинированной машиной для измельчения и плавления жиросырья, состоит из воронки с питательным шнеком; секции для измельчения, обогреваемой паром, с питающим шнеком, двумя поперечными ножами, приемной решетки и решеток с отверстиями диам. 20 и 5 *мм*, предварительного подогревателя с полым шнеком, снабженным спиральными витками. Установка обладает следующими характерными особенностями: быстрота процессов, быстрота обработки сырья, возможность перерабатывать чистое животное сырье в парном виде, а кишечное и субпродуктовое — в промытом, очистка жира посредством эмульгирования его с паром или горячей водой и двух- или трехкратного сепарирования, высокая производительность труда. Производительность установки 1000 *кг/час* говяжьего жиросырья или 1500 *кг/час* свиного, выход топленого жира из говяжьего жиросырья (без кишечного) 66,1%, из свиного околопочечного сальника и брызжеечного — 80,1%. В. Б.

76549. Дилатометрические измерения. Браун (Dilatometric measurements. Braun W. Q.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 633—637 (англ.)

Обсуждение различных методов и конструкций приборов для дилатометрич. измерений при исследовании жиров. В. Б.

76550. Методы определения степени отбелки и цветности. Стилман (Bleach and color methods. Stillman R. C.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 587—593 (англ.)

Описаны применяемые в практике методы отбелки жиров (адсорбционные и основанные на хим. р-циях), а также методы определения степени отбелки (спектрофотометрич., колориметрический). В. Б.

76551. Определение суммарного содержания госсипола и его производных в сыром хлопковом масле. Ржехин В. П., Чудновская М. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 7, 27—30

Разработан простой колориметрич. метод анализа, позволяющий определить в неочищ. хлопковом масле суммарное содержание госсипола (I) и его производных, а также приблизительное содержание в масле темноокрашенных производных I, трудно удаляемых при щел. рафинации. Метод основан на способности I и некоторых его производных давать при нагревании их масляных р-ров, содержащих фосфатиды, стабильные по интенсивности окраски продукты. Для анализа берут две пробы по 5 *мл* масла и помещают их в два бюкса (диам. 40—45 *мм*). Бюксы нагревают в термостате 2,5 часа (в случае высокогоссипольных масел 3 часа) при 145°. Более длительное нагревание масла вызывает снижение интенсивности окраски. Затем бюксы охлаждают до 20° и приготовляют р-ры масла в бензине (1 : 10). Одновременно приготовляют бензиновый р-р непрогретого масла (той же конц-ии). Цвет бензиновых р-ров прогретого и непрогретого масел определяют в клиновом цветомере ВНИИЖ-12 при толщине слоя 1 *см* (при 35 желтых). Суммарное содержание I и его производных находят по таблице (см. оригинал). Содержание производных I, неосаждаемых анилином, находят по разности между колориметрич. определением и содержанием I, определенным по анилиновому методу. Приблизительное (условное) содержание в масле производных I, не имеющих свободных альдегидных групп и кислых гидроксилов (x), находят по ф-ле: x (в %) $= a - [a(c_1 - c_2)]/c_1$, где a — суммарное содержание I и его производных, определенное колориметрически в процентах, c_1 — цвет бензинового р-ра прогретого масла, а c_2 — цвет р-ра непрогретого масла в единицах красных. Проверка метода на модельных образцах с известным содержанием I и его производных, а также на производственных образцах, в которых суммарное содержание I и его производных параллельно определялось щел. и рефрактометрич. методами показала удовлетворительные для практич. целей результаты. Точность определения предлагаемым методом I и его производных в неочищ. масле 0,05% (при среднем содержании этих в-в в масле). Н. Л.

76552. Анализ липидов при помощи противоточного распределения. Даттон (The analysis of lipids by countercurrent distribution. Dutton Herbert J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 11, 652—659 (англ.)

Общие положения, математич. теория, конструкция аппаратов и применение противоточного распределения к разделению пигментов, фосфатидов, глицеридов жирных к-т, их метиловых эфиров и продуктов окисления. Библ. 15 назв. В. Б.

76553. Современные вопросы науки о питании, особенно о пищевых жирах. Кауфман (Gegenwartsfragen der Ernährungswissenschaft, mit besonderer Berücksichtigung der Nahrungsfette. Kaufmann H. P.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 11, 897—902 (нем.)

76554. Новые масла для жарения. Мельник, Волкмут (New frying oils. Melnick Daniel, Gooding Chester M., Volkmuth Albert R.), Potato Chipper, 1955, **15**, № 1, 30, 32, 34, 36 (англ.)

Селективно гидрированные масла с иодным числом 77—94, т. пл. 26,6—35,0°, т. заст. 12,7—18,3°, по вкусовым свойствам, сообщаемым обжариваемым продуктам, не уступают растительному маслу, но более устойчивы к окислению. В. М.

76555. Изучение обесцвечивания жира рыб. VIII. Нонака, Андо, Комацу (魚油の油焼に關する研究 VIII. 野中順三九, 安藤一夫, 小松勝), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 1, 40—45 (япон.; рез. англ.)

Сравниваются характеристики окисленных к-т, выделенных из предварительно подвергнутых самоокислению жиров различных рыб, и интенсивность окраски спирто-эфирных р-ров (1 : 2), приготовленных растворением жиров и определенных кол-в NH_3. Установлено, что молекулы окисленных к-т не содержат азота в качестве составной их части. Роль NH_3 в обесцвечивании окисленных жиров заключается не в образовании азотсодержащих соединений с ними, а в каталитич. действии. Установлено, что и другие соединения, как органич. так и неорганич., также оказывают каталитич. действие при обесцвечивании жиров рыб, подвергшихся самоокислению. Часть VII см. РЖХим, 1955, 20207. Н. Л.

76556. Непрерывный процесс обесцвечивания в противотоке под вакуумом. Синглтон, Мак-Майкл (Décoloration continue sous vide a contre-courant. Singleton W. A., McMichael C. E.), Oléagineux, 1955, **10**, № 1, 25—31 (франц.)

76557. К отбелке жиров и масел. Витка (Zur Bleichung der Fette und Öle. Wittka F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 26, 752—755 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткое описание основных методов отбелки жиров и масел: адсорбционной, отбелки хим. агентами, р-рителями, термической и отбелки путем ввода новых красящих в-в,— оптических отбеливающих средств. Обсуждение достоинств и недостатков указанных методов. В. Б.

76558. Классификация оливковых масел. Мартинenги (Sulla revisione della classificazione degli oli d'oli-

va. Martinenghi G. B.), Olii miner. grassi e saponi, colori e vernici, 1955, 32, № 11, 249—251 (итал.)

Изложены основные принципы, на основании которых указывается на необходимость новой классификации оливковых масел. Согласно этим принципам экстракционное оливковое масло В не может быть отнесено к оливковым маслам. А. М.

76559. **Получение синтетических жирных кислот непосредственным окислением соляров. Анастасиу, Векслер** (Obținerea acizilor grași sintetici prin oxidarea directă a motorinelor. Anastasiu St., Wexler T.), Rev. chim., 1955, 6, № 5, 241 (рум.; рез. русс.)

Изучалось окисление солярового масла (т-ра затвердевания +7,5°, *d* 0,837, кислотное число (КЧ) 0,12, число омыления (ЧО) 0,96) в качестве исходного сырья для получения синтетич. жирных к-т. Окисление продолжалось 36 час. (24 час. при 85—95°, последние 12 час. при 100°), катализатор стеарат Mn (1% по весу масла). Полученные жирные к-ты имели: КЧ 164, ЧО 194, неомыляемые 24%; выход 25%. К-ты могут служить сырьем для мыловаренной промышленности. А. М.

76560. **Охлаждение легко застывающих жиров. Эйкхоф** (Il raffreddamento continuo dei grassi che solidificano. Eickhof Carsten), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, 32, № 12, 267—272 (итал.)

Даны схемы различных холодильников, работающих под давлением и применяемых в произ-ве маргарина, разных пищевых жиров из кокосового масла и рыбьего жира, топленого сала. Приспособления, имеющиеся в этих холодильниках, позволяют регулировать их работу для получения твердых жиров с желаемой величиной кристаллов. А. М.

76561. **Состав и действие моющих средств. Сребров** (Състав и действие на перилните средства. Сребров Б.), Лека промишленост, 1954, № 7, 9—11

Подчеркнута роль гидрофильных (SO_3Na, SO_2Cl, COONa и др.) и гидрофобных (в большинстве случаев общей ф-лы $(CH_2)_x \cdot CH_3$) частей молекул детергентов, применяемых в текстильной пром-сти и определяющих их моющие свойства. Кратко изложена общепринятая теория действия моющих препаратов, кинетика процесса и оптимальные условия, при которых достигается наибольший эффект. А. М.

76562 П. **Метод обработки животных и растительных масел. Берсуэрт** (Method of treating animal and vegetable oils. Bersworth Frederick C.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 512032, 19.04.55

Очищают животные и растительные масла от загрязнений, металлич. солей, свободных жирных к-т и пр. перемешиванием масла с 2—10%-ным водн. р-ром соли щел. металла этилендиаминотетрауксусной к-ты (на металл могут быть замещены атомы Н двух карбоксильных групп) или с водн. р-ром, содержащим свободную гидроокись щел. металла в кол-ве, достаточном для нейтр-ции свободных жирных к-т известного объема очищаемого масла, плюс избыток его, эквивалентный 2 молярным весам на 1 молярный вес этилендиаминотетрауксусной кислоты. Г. М.

76563 П. **Воскообразные вещества, полученные из соединений с конденсированными пятичленными циклами** (Substances cireuses obtenues à partir de composés à noyaux pentagonaux condensés) [Ruhrchemie Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1086695, 15.02.55 [Ind. chim., 1955, 42, № 461, 400 (франц.)]

Синтетические воска с т. пл. > 100° и совмещаемые с парафинами получают полимеризацией циклопентадиена с последующим гидрированием продуктов р-ции. Я. К.

76564 П. **Восковые смеси. Мазе, Лош** (Wax compositions. Mazee Willem M., Loois Hendrikus J.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 511029, 15.03.55

Патентуются смеси восков, содержащих в основном: 1) крупнокристаллич. парафин с т. пл. 48,8—85° и 1—8% глицериновых эфиров дитерпеновых к-т; 2) крупнокристаллич. парафин с т. пл. 57,2—60° и 5% эфира смоляных к-т. О. С.

76565 П. **Инактивация первичных аминов в детергенте, содержащем β-аланин. Элони, Унткофф** (Inactivation of primary amines in β-alanine detergent mixture compositions. Aelony David, Wittcoff Harold) [General Mills, Inc.]. Пат. США, 2720536, 11.10.55

Инактивируют β-аланин в детергенте взаимодействием с альдегидом, при котором в аминогруппу вводится заместитель — алифатич. углеводород из 8—22 атомов С и образуется инертный для кожи человека продукт. Г. М.

76566 П. **Аппарат для стирки, химической чистки или крашения одежды** (Machine for washing, dry cleaning or garment dyeing) [Braithwaite & Son Engineers, Ltd. J.]. Англ. пат. 717974, 3.11.54

Патентуемый аппарат имеет цилиндрич. кожух, внутри которого на отдельной оси расположены цилиндры: ситчатый для обрабатываемого материала и сплошной цилиндр с периферич. отверстиями в верхней части. Между этими цилиндрами расположены ситчатые подъемники, выступающие через прорези в ситчатом цилиндре и ковши, двигающиеся вместе с подъемниками для направления жидкости в нижнюю часть кожуха. Подъемник и ковши закреплены на сплошном цилиндре. Камера расположена в нижней части кожуха. Водосливы с каждой стороны камеры и кольца присоединены к сплошному цилиндру и удерживают жидкость в тех частях кожуха, где действуют ковши. Цилиндры закрыты крышками. Приведена схема аппарата. О. С.

76567 П. **Щелочной детергент** (Alkaline detergent) [The Diversey Corp.]. Австрал. пат. 164813, 8.09.55

Патентуется щел. детергент, колл. мицеллы которого характеризуются наличием ядра, состоящего из щел. детергента и окружающих его частиц кислого смачивающего в-ва, взаимодействующего с детергентом. pH частиц в целом значительно больше, чем на поверхности самой частицы. Г. М.

76568 П. **Жидкий детергент** (Liquid detergent) [Unilever Ltd.]. Австрал. пат. 164644, 01.09.55

Патентуется прозрачный водн. р-р, не содержащего мыла детергента (10—40 вес.%) и сернокислого эфира целлюлозы (≤ 5 чес.%). Г. М.

76569 П. **Способ получения моющей жидкости для химической чистки. Гутман, Фогт, Монхейм** (Sätt att framställa tvättvätskor för kemisk tvätt samt pa sättet framställda tvättvätskor. Gutmann A., Vogt A., Monheim J.) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Швед. пат. 151839, 11.10.55

Жидкость для хим. чистки текстильных изделий готовят путем смешения р-ра, приготовленного из обыкновенных моющих средств с высокомолекулярными соединениями четвертичных амониевых оснований, а также с небольшими кол-вами гликоля или полигликоля. Указанная жидкость может содержать и другие добавки. Б. Ф.

См. также: Состав растит. масел. 22047Бх, 22223Бх, 22225Бх; 74301. Жир сельди 76828. Специал. жиры для кондитерского производства 76728—76730, 76857. Воск для косметики 76268. Определение моющих средств в сточных водах 75409. История 73967

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

76570. **Процессы кристаллизации сахара. Рюквардт** (Der Vorgang der Kristallisation, unter besonderer Berücksichtigung der Zuckerglasurer. Rückwardt

Günter), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 1, 23, (нем.)

Рассматриваются вопросы кристаллизации сахара и, в частности, кристаллизации в процессе глазирования кондитерских изделий сахарной глазурью. Обсуждаются условия, благоприятствующие выкристаллизовыванию сахара: высокая плотность сахарных р-ров, высокая т-ра, наличие имеющихся уже в р-ре кристаллов сахара, влияние движения воздуха и влияние инвертного сахара, тормозящего процессы кристаллизации. В. Н.

76571. Быстрый метод определения восстанавливающих веществ, в частности сахаров. Сочинский (Szybka metoda oznaczania substancji redukujacych zwłaszcza cukrów. Soczyński Stanisław), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 10, 416—418 (польск.)

Методика основана на титровании восстановителем кипящего р-ра фелинговой жидкости, в который вводится KCN для связывания выделяющейся Cu_2O, и метиленовый голубой в качестве индикатора. 10 *г* х. ч. $CuSO_4$ + 0,04 *г* метилового голубого растворяют в 1 *л* дистилл. воды (р-р А); 50 *г* сегнетовой соли, 75 *г* NaOH и 4 *г* KCN растворяют в 1 *л* дистилл. воды (р-р В). 5 *мл* р-ра А + 5 *мл* р-ра В титруют восстановителем в спец. пробирке, содержимое которой поддерживают в состоянии кипения пропусканием пара. Титр фелинговой жидкости устанавливают по глюкозе. Приведены примеры определения сахара в рафинаде, сахарном песке и бражке. Дан чертеж прибора. Я. Ш.

76572. Растворимость сахарозы в присутствии несахарозных веществ сиропа из денауского сахарного тростника. Абдурашидов Т. Р., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 327—333

При определении растворимости сахарозы в присутствии несахаров, свойственных очищ. сиропам, полученным из сахарного тростника, выращенного в Узбекистане, было установлено, что с увеличением конц-ии редуцирующих в-в при неизменном кол-ве нередуцирующих коэфф. насыщения сахарного р-ра уменьшается, и что высаливающее действие редуцирующих в-в тем больше, чем меньше конц-ия нередуцирующих несахаров. Опыты проводились при 40 и 50°; доброкачественность нормального сока денауского тростника составляла по сахарозе 62 ед. и по общему содержанию сахаров 82 ед. Г. Б.

76573. О конференции по сахарному производству в Праге. Левон (O konferencji cukrowniczej w Pradze. Lewon J.), Techn przem. spożywcz., 1956, **5**, № 2, 77—79 (польск.)

Краткое сообщение о работе конференции по вопросам сырья и технологии сахарного произ-ва в Праге 14—19 октября 1955 г. Г. О.

76574. Новые области применения сахара. Хасс (Les nouvelles utilisations du sucre. Hass H. B.), Sucrerie belge, 1956, **75**, № 5, 185—191 (франц.)

Обзорная статья. Сахар может быть использован в качестве исходного сырья для получения пластич. масс, лекарственных в-в, инсектицидов, красителей синтетич. волокна, заменителя окиси этилена, средства, замедляющего черствление хлеба. Аммонизацией мелассы можно получить ценное, содержащее белки, кормовое средство для скота и птицы. Обширное применение сахара для получения ряда синтетич. продуктов составляет предмет изучения нового раздела прикладной химии — «сахаро-химии». И. Л.

76575. Метод увеличения сладости свекловичного сахара. Иида (甜菜糖甘味増強方法, 飯田康雄), 榮養と食糧, Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1955, **8**, № 4, 36—39 (япон.)

76576. Международная конференция в Праге.— (Międzynarodowa Konferencja w Pradze.—), Gaz. cukrown, 1955, **57**, № 12, 221—224 (польск.)

Краткий отчет о состоявшейся 14—19 октября 1955 г. международной конференции по вопросам выращивания сахарной свеклы и технологии сахарного произ-ва с участием Болгарии, Венгрии, ГДР, Польши, Румынии, СССР и Чехословакии. Л. Ш.

76577. Модернизация работы диффузионной батареи. Пелетминский В. Н., Сахарная пром-сть, 1956, № 1, 13

Для работы диффузионной батареи рекомендуется: применять свекловичную стружку квадратного сечения, загружать стружку в диффузор вместе с соком; автоматизировать работу мерников диффузионного сока и процесса ошпаривания стружки; возвращать диффузионную воду на диффузию с обработкой этой воды $Ca(HSO_3)_2$ в кол-ве 0,1% к весу свеклы. Внедрение указанных мероприятий позволит снизить потери сахара на диффузии на 0,2% к весу свеклы. Г. Б.

76578. Снижение вязкости сиропов. Тышка (Obniżanie współczynnika lepkości syropów. Tyszka Henryk), Gaz. cukrown., 1955, **57**, N 10, 181 (польск.)

Заводскими опытами установлена возможность значительного снижения вязкости сиропов посредством добавления в вакуум-аппараты во время варки утфеля $MnSO_4$ в кол-ве 0,001—0,025% к весу утфеля в виде водн. р-ра той же т-ры. Продолжительность варки уменьшилась на 20 мин., утфель фуговался легче, с сокращением цикла на 10—20%. Сахар получался белый с хорошо выраженной формой кристаллов, не был гигроскопичен и хорошо высыхал на воздухе. Добавляемые незначительные кол-ва $MnSO_4$ не оказывали влияния на образование инверта и не вызывали повышения цветности. Л. Ш.

76579. Опыты промывки фильтрпрессной грязи первой сатурации чистой и диффузионной водой. Загродзкий, Заорская (Badania nad wysładzaniem błota po I saturacji za pomocą wody czystej i zawracanej z dyfuzji. Zagrodzki Stanisław, Zaorska Helena), Gaz. cukrown., 1955, **57**, № 10, 177—179 (польск.)

Сравнительными опытами установлено, что диффузионная, а также жомопрессовая вода, подщелоченные при помощи известкового молока до щелочности 0,06% CaO, вполне пригодны для высолаживания фильтрпрессов, причем грязь ничем не отличается от получаемой после промывки чистой водой. Доброкачественность промоев получается при этом такой же и даже несколько выше, а цветность такой же и даже несколько ниже, чем при чистой воде. Принятое направление диффузионной и жомопрессовой вод является наиболее целесообразным применением их и сокращает расход чистой воды. Л. Ш.

76580. Несколько замечаний по вопросу о фуговке утфеля первого продукта. Никель (Kilka uwag o wirowaniu cukrzyc I rzutu. Nikiel Stanisław), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 1, 9—17 (польск.)

Отмечаются расхождения в даваемых крупнейшими авторитетами указаниях о рац. методах получения и обработки утфеля 1-го продукта. На основе теоретич. соображений и практич. данных предложена подробная инструкция по проведению процессов варки и обработки утфеля, обеспечивающая получение белого сахара цветностью до 0,3—0,2 ед. Штаммера при миним. потерях тепла при пробелке утфеля паром. Л. Ш.

76581. Распределение несахаристых веществ в желтом сахаре-песке и выбор метода очистки. Силина (Разпределение на незахарите в жълта захар-пясък и избор на метод за очистване. Силина Н. П.), Лека промышленост, 1956, **5**, № 1, 40—41 (болг.)

Перевод. см. РЖХим, 1956, 5545.

76582. Рафинирование сахара-сырца. Кернок (The sugar you eat. Curnock David), Meccano Mag.,

Краткое описание известных процессов, применяемых при рафинировке сахара-сырца с перечислением ассортимента продукции, выпускаемой рафинадными з-дами Англии. Г. Б.

76583. **Электрическая прочность рафинада. Павлов И. С., Орел А. И.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 243—246

В результате изучения электрич. прочности (ЭП) прессованного сахара-рафинада в зависимости от его влажности и от характера прикладываемого напряжения было установлено, что ЭП воздушно-сухого рафинада нарушается в полях напряженностью 5—20 *кв/см*; ЭП сахара зависит от состояния приэлектродного слоя и от характера приложенного напряжения меняется вид пробоя; с увеличением содержания влаги ЭП рафинада быстро уменьшается и уже при 2% влаги падает до 1,5 *кв/см*. При испытании на промышленной частоте разрушения сахара имеют ясно выраженный вид теплового пробоя, а при импульсном напряжении — механич. повреждений. Г. Б.

76584. **Известь и сатурационный газ как средства, применяемые при очистке свекловичных соков. Новаковский** (Wapno i gaz saturacyjny jako środki stosowane przy oczyszczaniu soków buraczanych. Nowakowski Bronisław), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 12, 230—233 (польск.)

На основе теоретич. соображений и производственных данных указываются условия, влияющие на эффективность обработки известью и сатурационным газом свекловичных соков и клеровок желтых песков: повышение доброкачественности, уменьшение содержания кальциевых солей и снижение цветности. Рассматривается влияние качества извести в зависимости от обжига и гашения, а для клеровок также ее кол-ва. В отношении сатурационного газа рассматриваются главным образом способ его введения в сок, плотность и т-ра сока, скорость прохождения газа через сок, степень его раздробления на пузырьки и т. п. Л. Ш.

76585. **Вычисление количества мелассы в сушеном комбикорме из мелассы и жома. Андрес** (Berechnung der an Melassetrockenschnitzeln angetrockneten Melassemenge. Andres P.), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 12, 562 (нем.; рез. англ., франц.)

Выведены ф-лы для вычисления кол-в использованных для изготовления комбикорма и содержащихся в готовом продукте жома и мелассы в процентах к весу продукта и к весу свеклы, а также для вычисления кол-ва выпаренной воды. Л. Ш.

76586. **Контроль скоростей фильтрации и отстаивания сока I сатурации. Жура К. Д., Архипович Н. А.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 15, 70—75

Применяемые приборы для определения скорости фильтрации не дают сравнимых результатов при исследовании соков, обработанных различным кол-вом CaO, так как в этих приборах фильтрация протекает при меняющемся слое осадка. Описан прибор, в котором фильтрация соков производится через слой осадка заданной толщины; использование этого прибора для определения скорости отстаивания и скорости фильтрации показало, что с увеличением расхода извести на очистку диффузионного сока наблюдается заметное уменьшение скорости отстаивания и что скорость фильтрации через слой осадка одинаковой толщины увеличивается с увеличением расхода извести на очистку. Г. Б.

76587. **Применение полярографического метода для контроля сахарного производства. Шульц** (Zastosowanie metody polarograficznej do kontroli fabrykacji cukru. Szulc Jan), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 10, 184—186 (польск.)

Сравнение результатов по определению цветности сахаров при помощи применяемых до сих пор колориметрич. методов с полярографич. показало значительно более высокую чувствительность последнего, а также большую согласованность его результатов с содержанием в сахаре золы, чем у получаемых колориметрич. способами. Делается вывод, что введение полярографич. метода в аналитику сахарного произ-ва значительно уточнит оценку сахаров и поможет лучшей классификации их. Л. Ш.

76588. **Определение и контроль цветности в сахарной промышленности. Мак-Гиннис** (Farbmessung und Farbkontrolle in der Zuckerindustrie. Mc Ginnis R. A.), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 5, 231—237 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор разных методов определения цветности белого сахара и сахаросодержащих продуктов. Библ. 26 назв. Л. Ш.

76589. **Применение электрометрического определения pH в сахарном производстве. Новаковский** (Zastosowanie elektromagnetycznego oznaczania stężenia jonów wodorowych w cukrownictwie. Nowakowski Bronisław), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 10, 187—189 (польск.)

Краткая инструкция по применению pH-метров с сурьмяным электродом на произ-ве с периодич. проверкой получаемых результатов при помощи лабор. потенциометра со стеклянным электродом. Приведены таблицы поправок на т-ру для разных соков и продуктов и рецепты по изготовлению контрольных буферных р-ров. Л. Ш.

76590. **Содержание оболочек в крахмальных зернах картофеля. Ляпунова Г. М.,** Сб. работ студ. науч. о-ва, Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, № 1, 64—69

Исследовались 11 образцов крахмала различных сортов картофеля на содержание оболочек крахмальных зерен по методу М. И. Княгиничева, метод подробно описан. Установлено, что кол-во оболочек у зерен крахмала различных сортов картофеля сильно колеблется (в пределах 76,74—92,68%), что обусловливается в первую очередь величиной его зерен. В работе уточнены некоторые приемы аналитич. метода М. И. Княгиничева. Н. Б.

76591. **Новая возможность отделения крахмала от сопутствующих продуктов при получении пшеничного крахмала. Маурер** (Eine neue Möglichkeit zur Abtrennung der Stärke von ihren Begleitstoffen bei der Weizenstärkegewinnung. Maurer Wolfgang), Stärke, 1956, 8, № 1, 6—12 (нем.; рез. англ.)

Описываются современные методы и патенты по переработке пшеницы на крахмал (К). Для отделения в крахмальных суспензиях, сопровождающих К, клейковины и клетчатки исследовался новый метод этого отделения при помощи H_2O_2. Устанавливались оптимальные pH, конц-ия H_2O_2, плотность молока, его т-ра и влияние механич. размешивания. Описана методика работы и в таблицах приведены результаты исследований. Установлено, что хорошее отделение К от сопровождающих его примесей достигается при переработке свежеприготовленного молока К и при его pH 6,3, которое должно устанавливаться прибавлением р-ра аммиака. Т-ра р-ции должна быть в пределах 10—15°, а плотность молока от 1,02 до 1,03. На 1000 *мл* такого молока требуется давать 2 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2. Н. Б.

76592. **О саго. Новак** (Über Sago. Nowak A.), Stärke, 1956, 8, № 1, 13—15 (нем.)

Описаны методы произ-ва «немецкого саго» из картофельного крахмала с изложением технич. условий на него и некоторых методов испытания (определение доброкачественности и набухающей способности). Кратко сообщается о районах распространения сырья

для выработки саго из тапиоко, саговой пальмы и местные способы его произ-ва. Н. Б.

76593. Изучение измененного крахмала. I. Приготовление и физические свойства частично гидролизованного крахмала. Кадо, Нисида (澱粉化工に關する研究. 第 1 報. Thin boiling starch の調製とその物理的性質. 加戸安之, 西田淳三良), 醱工酵學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 3, 10, 98—102 (япон.; рез. англ.)

При изучении свойств измененного (частично гидролизованного) крахмала установлена зависимость между условиями приготовления его и степенью расщепления молекулы крахмала в производственных условиях. Для гидролиза крахмала оказалась вполне пригодной 0,1—0,2 н. HCl и нет надобности пользоваться 0,3 н. HCl. Время обработки более, чем 6 ч. вредно. Наиболее важным фактором процесса гидролиза является т-ра. Данные подтвердили мнение Керра, считающего, что процесс расщепления крахмала в кислой среде идет по месту 1—6 связи амилопектина, более непрочной по отношению к к-те, чем связь 1—4 в других фракциях крахмала. В. Г.

76594. Изучение муки из зерен тамаринда. Часть IV. Сравнительная устойчивость против плесневения клеющих веществ и влияние вымачивания в воде тамариндовой муки на ее клеющую способность. Макмиллан, Чакраверти, Пал (Studies on tamarind kernel powder: Part IV. Comparative mildew susceptibility of sizing materials and the effect of steeping T. K. P. on sizing quality. Macmillan W. G., Chakraverti I. B., Pal P. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 1B, 66—71 (англ.)

Исследовалась сравнительная устойчивость против плесневения муки из зерен тамаринда (ТМ), кукурузного крахмала и пшеничной муки, а также влияние частичного или полного удаления из ТМ белковых в-в, сахаров и жиров на развитие микроорганизмов. Сравнительно с кукурузным крахмалом, торговые сорта ТМ и пшеничная мука в более сильной степени подвержены плесневению. Частичное удаление из ТМ белковых и растворимых в-в заметно снижает ее способность плесневеть. Удаление жиров и восков не дает такого эффекта. Вымачивание ТМ в воде изучалось с целью выяснить, не дает ли такая обработка положительных результатов в отношении уменьшения плесневения и улучшения клеющих свойств ТМ, как то имеет место для пшеничной муки. Несмотря на то, что ТМ и пшеничная мука с биохим. точки зрения являются в-вами весьма близкими, оказалось, что длительное вымачивание в воде до использования ТМ в шлихте не дает положительных результатов. Дано описание методов обработки ТМ для удаления из нее белковых в-в, растворимых углеводов и обезжиривания, а также различных методов заражения муки плесневыми грибками и бактериями, приведены таблицы полученных результатов. Часть III см. J. Scient. and Industr. Res., 1952, 11B, 438. С. С.

76595. Мука и пектин из отходов цитрусовых плодов. Вильямс (Meal and pectin from citrus waste. Williams W.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 8, 319 (англ.)

Описывается способ использования отходов при переработке цитрусовых плодов для получения кормовой муки для скота и пектина. Произ-во муки включает механич. обработку кожуры и пульпы цитрусовых отходов, хим. обработку (гашеной известью) для уничтожения липкости, прессование и сушку. Жидкость, получаемая при прессовании и содержащая ~ 7—9% сахаров, может быть использована при произ-ве дрожжей, спирта и т. д. Приводится хим. состав муки (главную часть составляют углеводы). Из 1 *т* апельсинов получается 85,25 *кг* сушеной кожуры, дающей 13,5—18 *кг* пектина. В. Н.

76596. Производство пектина в качестве важнейшего побочного продукта переработки яблок.— (Pectin — major by-product of the apple.—), Food Manufacture, 1956, **31**, № 4, 133—137 (англ.)

Краткие сведения по химии пектина и описание произ-ва яблочного пектина (П) на старейшем з-де William Evans & Co. в Англии. Произ-во включает купажирование яблочных выжимок различных партий, гидролиз П в подкисленной воде, отделение р-ра П от пульпы при помощи спец. рамных фильтр-прессов с тонкой проволочной сеткой из нержавеющей стали, нейтр-ция вытяжки и обработка активированным углем для обесцвечивания и удаления запаха яблочных выжимок, повторная фильтрация с помощью спец. вертикальных фильтров с добавлением ускорителя фильтрации, ферментативная обработка вытяжки для расщепления крахмала и уваривания вытяжки. Готовый экстракт консервируют SO_2 и выпускают в бочках или цистернах следующих пяти видов: жидкий быстрой садки, светлый, темный, медленной садки и порошкообразный. Описаны различные применения П в пищевой пром-сти. Л. С.

76597. Определение качества пектиновых веществ. Хёплер (Wertbestimmung der Pektinstoffe. Höpler F.), Chem.-Technik, 1954, **6**, № 3, 129—132 (нем.)

Дан обзор методов анализа пектиновых веществ (ПВ). Описан новый способ определения желирующей способности ПВ, основанный на деструкции гелей при продавливании через щель реовискометра Хёплера. Густота гелей, полученных путем желирования ПВ инвертированного р-ра сахара (60%-ный р-р сахара + + 0,34% винной к-ты + 0,145% виннокислого натра), характеризуется отношением времени продавливания геля через щель к времени продавливания вышеуказанного буферного р-ра сахара. Величины вязкости не характеризуют технич. свойств ПВ, которые в большой степени зависят от времени их хранения. Свежие экстракты обладают низкой вязкостью и высокой желирующей способностью. Старые — высокой вязкостью и низкой желирующей способностью. Приведены величины вязкости и густоты гелей 14 пектиновых экстрактов. Т. И.

76598. Определение состава продажных пектинов. Лука (Caratterizzazione delle pectine commerciali. Luca Guido de), Ind. conserve, 1953, **28**, № 2, 83—86 (итал.)

Приведены методика и результаты анализов четырех образцов пектинов разных стран. А. М.

76599. Агар-агар как сырье в кондитерском производстве. Ватанабэ (製菓原料としての寒天について. 渡邊長男), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1955, **21**, № 7, 128—132 (япон.)

Научно-популярная статья о способах получения агар-агара (методы очистки водорослей, составление смесей сырья, разварка, фильтрование, разрезание студня на куски, плавление, сушка, упаковка). Описаны сорта агар-агара и их физ.-хим. свойства. С. К.

76600. Альгинаты. Берни (The alginates. Birney J. W.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, **10**, № 1, 13—19 (англ.)

Обзорная статья об использовании морских водорослей, получении студнеобразователей, в том числе альгиновой к-ты (полимера *d*-маннуроновой к-ты, по хим. активности близкой к винной и монохлоруксусной к-те), о свойствах альгинатов и способности к студнеобразованию. Приводятся сведения о различных видах применения альгинатов в косметич., фармацевтич., резиновой, текстильной, бумажной, красочной, керамич. и пищевой пром-сти. Л. С.

76601. Новые данные о «жидком сахаре» в США. (Neues über «flüssigen Zucker» in den USA. D.), Z. Zuckerind, 1955, **5**, № 12, 573—574 (нем.)

Сообщены данные о произ-ве, а также потреблении и потребителях сахарного сиропа, по своему достоинству близкого к рафинадным клерсам. Указан состав такого сиропа, изготовляемого в виде «жидкого сахара» и «жидкого инверта», приведена технологич. схема его изготовления и способы его хранения и транспортировки, а также общие данные по хим. составу и методике исследования. Л. Ш.

76602. Изучение свойств шотландского верескового меда. Митчелл, Эрвин, Скаулер (An examination of scottish heather honey. Mitchell T. J., Irvine L., Scoular R. H. M.), Analyst, 1955, **80**, № 953, 620—622 (англ.)

Определялось содержание общего азота в коллоидах верескового меда. Установлено, что оно составляет 10,25%, что соответствует 64% белка. Начало см. РЖХим., 1956, 70193. В. Г.

76603. Поточная линия для обработки и упаковки меда. Лукас (A honey of a line. Lucas Edward R.), Glass Packer, 1956, **35**, № 4, 42—43, 76 (англ.)

Описание процесса произ-ва на предприятии фирмы «Silverbow Honey Co». Мед хранится на складе без охлаждения, так как брожение меда происходит только при влажности > 18%. Поступающий в произ-во мед подогревают в камере с т-рой 72°. Мед приобретает текучесть, его перекачивают в баки с паровым обогревом, где поддерживают т-ру меда ~ 27°. Из баков мед поступает в змеевик, погруженный в воду с т-рой 72°, где он быстро прогревается и расплавляются кристаллы, а затем проходит через фильтр. Подогрев в змеевике и фильтрование длятся ⩽ 5—6 мин. Мед охлаждают до 60°, расфасовывают и упаковывают. Г. Н.

76604 Д. Исследования в области химии инулина и фруктозы и технологии их получения. Роминский И. Р. Автореф. дисс. докт. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1956

76605 Д. Зависимость между содержанием кислоты и изменением окраски при сухом нагревании сахарозы. Эйххорн (Beziehung zwischen Säuremengen und Verfärbung beim trockenen Erhitzen von Saccharose. Eichhorn Helmut. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 13, 944 (нем.)

76606 Д. Влияние диэлектрического нагрева на свойства кукурузного крахмала. Симмонс (Some effects of dielectric heating on the properties of a cornstarch. Simmons Benjamin Augustus. Doct. diss. Kansas State College, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 8, 1315—1316 (англ.)

76607 П. Способ получения мелкокристаллической лактозы. Влеттер (Verfahren zur Herstellung kleiner Lactose-Kristalle. Vletter Robbert de) N. V. Lijempf.l. Пат. ФРГ 929600, 30.05.55 [Z. Zuckerind., 1955, **5**, № 7, 337—338 (нем.)]

Для получения лактозы (Л) с величиною кристаллов ~2 μ р-р Л, содержащий < 30% воды (лучше 15—20%) и имеющий pH > 8,5, выпаривают, избегая при этом местного подсыхания массы, и в спокойном состоянии быстро охлаждают, не допуская в это время кристаллизации. Охлажд. массу перемешивают, в результате чего выпадают кристаллы. К р-ру Л можно добавлять глюкозу, галактозу, кандис и инвертный сахар или другие подобные продукты. Л. Ш.

См. также: Глюкоза: методы определения 75390, 76851; 21747Бх. Сахара из древесины 76487, 76488. Сахароза: вязкость р-ров 76753; автоматич. контроль произ-ва 77080. Св-ва крахмалов 74579, 75386, 76853. Методы исслед. камедей 22197Бх. История 73961, 73962

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

76608. «Развитие и современное состояние химической промышленности Испании». Симпозиум по технологии продуктов, получаемых из растительного сырья (брожение и экстракция). Гарсия-Гарсия и др. (Symposium sobre el «Desarrollo y estado actual de la industria quimica española». Derivados de productos vegetales (Fermentation y extractión). Carcia Carcia Marcos et al.), Jon, 1956, **16**, № 176, 166—176 (исп.)

Приведены данные о произ-ве и потреблении спирта для промышленных целей, винной к-ты и винного камня, лимонной, муравьиной, щавелевой и молочной к-т, дубильных экстрактов, таннина и галловой к-ты, прессованных дрожжей для хлебопечения, агар-агара и других хим. продуктов. Г. Р.

76609. Сернистая кислота в бродильном производстве. Ходзуми, Харада (醸造と亜硫酸. 穂積忠彦, 原田哲夫), 日本醸造協會雜誌, Ниппон дзёдзо кёкай дзасси. J. Soc. Brewing., Japan. 1953, **48**, № 9, 37—32 (япон.)

Исследовано применение солей сернистой к-ты в произ-ве вина и других спиртных напитков. Рассмотрен механизм действия сернистой к-ты. Отношение между сернистой к-той и ферментами, методы определения ее и применение. С. К.

76610. Влияние глюкозы на образование инверта и инвертазы в культурах *Bacillus subtilis*. Дедонде, Пео-Леноэль (Influence du glucose sur la synthèse de lévane et de lévansucrase par des cultures de Bacillus subtilis. Dedonder Raymond, Péaud-Lenoel Claude), C. r. Acad sci., 1954, **239**, № 3, 325—327 (франц.)

При культивировании *Bacillus subtilis* на средах, содержащих 6% сахарозы и 6% глюкозы, определялось кол-во инверта через 15, 19, 24 и 39 час., а также и в контрольных опытах — в среде, содержащей только сахарозу. В присутствии глюкозы задерживалось образование инверта: конц-ия инверта в присутствии глюкозы составляла в среде 0,52%, а в контрольных средах к 39-му часу накапливалось инверта в кол-ве 1,24%. При колич. определении инвертазы в бактериях, выращенных на средах, содержащих одну сахарозу или смесь сахарозы и глюкозы, не обнаружено разницы в кол-ве этого фермента. Очевидно, глюкоза не оказывает задерживающего влияния на образование инвертазы в микроорганизмах. М. П.

76611. Хранение дрожжей. Бишоп, Хиксон, Александер, Кори (The storage of yeast. Bishop L. R., Hickson W., Alexander A., Cory F. H. M.), J. Inst. Brew., 1955, **61**, № 2, 150—160 (англ.)

Сравнение результатов хранения прессованных дрожжей в разных средах показало, что наиболее действительно и с удовлетворительными результатами было хранение в 2%-ном р-ре дигидрофосфата калия на холоду. И. Б.

76612. Получение спирта из фруктов с допустимым содержанием метилового спирта. Тончев, Геров, Манчев (Проучване възможностите за получаване плодови ракии, съдържащи позволено количество метилов алкохол. Тончев Т. А., Геров Ст. Ив., Манчев Ст. Хр.)., Науч. тр. Висш. ин-та хранит и вкус. пром-сти. Пловдив, 1955, **2**, 75—90 (болг.; рез. русс.)

Предложены два способа получения из яблок спирта с допустимой по кол-ву примесью метилового спирта.

Яблочную мезгу обрабатывают 16—24 часа при 20° пектиногидролизующим ферментным препаратом «Бистгин» в кол-ве 2—4 *г/кг* и выдерживают перед брожением 30 мин. при 90° для удаления метилового спирта. По второму способу яблочную мезгу нагревают 20 мин. при 80° для отгона имеющегося метилового спирта и инактивации, содержащихся в мезге пектиногидролизующих ферментов, после чего проводят брожение. Г. О.

76613. Применение эбулиометра для определения крепости спирта. Корбан (The ebulliometer and its use in determining al cohol. Corban Alex A.), Austral. Rrew. and Wine J., 1955, **73**, № 9, 10, 12 (англ.)

Показано, что эбулиометр не пригоден для определения содержания спирта в винах, ввиду отсутствия соответствующих таблиц. И. Б.

76614. Производство сакэ и витаминов. Кавасаки (清酒醸造とビタミン. 川崎恒), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brewing, Japan, 1953, **48**, № 3, 33—26 (япон.)

Обзорная статья о витаминах сакэ. Библ. 43 назв. С. К.

76615. Об использовании салициловой кислоты в производстве сакэ. Такахаси (清酒醸造にサリチル酸の利用について. 高橋茂), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1953, 48, № 11, 25—22 (япон.)

Указывается, что при добавлении салициловой к-ты к суслу останавливается брожение и увеличивается кол-во экстракта. Даны конц-ия р-ра салициловой к-ты и кол-во р-ра, требуемое для прекращения брожения. С. К.

76616. Пенообразующие свойства пива. IV. Пеностойкость. Клоппер (De schuimhoudendheid van bier. IV. Het schuimhechtvermogen. Klopper W. J.), Internat. tijdschr. brouw. en mout, 1954—1955, **14**, № 5—6, 67—73 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Обычные методы определения пены в пиве не учитывают важного свойства прилипания ее к стеклу. Это свойство легко может быть выражено числовой величиной, оно зависит от охмеления и связано, очевидно, с содержанием изогумулона в пиве. Часть III см. РЖХим, 1956, 66940. Н. Л.

76617. О применении слышимого звука в пивоварении. Рокита, Достал (Kurze vorläufige Mitteilung über die Verwendung von hörbarem Schall in der Brauerei. Rokita W., Dostal F.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1956, **10**, № 1—2, 13—14 (нем.)

Сонатор фирмы «Ultrakust» Ho 200 (частота 50 *гц*, мощность 50 *вт*) применен при затирании солода (40 *л* затора из крупной крупки, содержащей 25% муки). Установлено увеличение выхода экстракта на 3%, ускорение процесса осахаривания почти вдвое и повышение степени сбраживания углеводов. Исследованием влияния звуковой обработки заторов найдено повышение содержания общего N в заторе, при уменьшенном содержании фракции А (по Лундину) и увеличении фракции С. Фракция В осталась без изменения. Отмечено, что затор, обработанный звуком, труднее фильтруется, что объясняется более тонким распределением частиц теста. Опыты с отварами не обнаружили большего различия в выходе экстракта и во времени осахаривания. Степень сбраживания здесь также повысилась. А. Е.

76618. Производство пива по новой советской технологической схеме. Зюлковский (Produkcja piwa wg nowego radzieckiego schematu technologicznego. Ziółkowski Zbigniew), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 9, 264—266 (польск.)

Кратко изложены теоретич. положения и практич. способы произ-ва пива по новой технологич. схеме, предложенной Всес. н.-и. ин-том пивоваренной пром-сти (Ф. Д. Дейнега и М. Г. Вульфсон, Киев, 1954 г.) для проведения заводских опытов, по которой на пивоваренных з-дах Польши создана рационализаторская бригада. С. С.

76619. Состав веществ небиологического происхождения, образующих помутнение пива, и некоторые факторы, обусловливающие их образование. I. Бенгоу, Гаррис (General composition of non-biological hazes of beers and some factors in their formation. Part I. Bengough W. I., Harris G.), J. Inst. Brew., 1955, **61**, № 2, 134—145 (англ.)

76620. Помутнение пива при охлаждении. Мендлик (On chill haze in beer. Mendlik F.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 2, 144—150 (англ.)

Рассмотрены современные воззрения на природу в-в, вызывающих помутнение пива при охлаждении. Эти в-ва являются смесью полипептидов и безазотистых в-в, состоящих из одного или нескольких таннинов. Вопрос о составе полипептидной части остается невыясненным. Безазотистые в-ва также представляют собою смесь и состоят из глюкозидов и более конденсированных соединений. Факторы, способствующие появлению мути, остаются невыясненными, но можно считать установленным, что наличие тяжелых металлов, в особенности меди, содействует появлению помутнения, которое быстро становится необратимым (не исчезающим при последующем подогревании). С. С.

76621. Актуальные вопросы использования хмеля. Кольбах (Aktuelle Fragen der Hopfenverwertung. Kolbach P.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1955, **8**, № 5, 59—64 (нем., рез. англ., франц., исп.)

Задача хмеля во время спуска первого сусла не дает технологич. преимуществ: выход горьких в-в (ГВ) не увеличивается, вкус пива не меняется. Для упрощения технологии первую порцию хмеля можно задавать к началу кипячения. С увеличением продолжительности кипячения в сусло переходит больше ГВ и меньше летучих масел. Последняя порция хмеля, заданная в сусло от 30 до 5 мин. до конца кипячения, придает пиву хмелевой аромат. Опыты по экономии хмеля за счет обработки сусла с хмелем ультразвуком не дали положительных результатов. ГВ пива частично адсорбируются свежеотмытой фильтрмассой при начале фильтрации. После прохождения большого кол-ва пива кол-во ГВ в нем уже не меняется. Фильтрация через диатомит не дает значительного снижения в содержании ГВ. Между горьким вкусом пива и содержанием ГВ существует прямая пропорциональность. Светлое пиво в Германии содержит 35—100 *мг* ГВ в 1 *л*. Пильзенское пиво 70—100 *мг*. Л. Ш.

76622. Пивоварение, приготовление солода и другие подобные производства за 1955 г. Олт, Хадсон (Brewing, malting and allied processes 1955. A literature survey, prepared for the institute of brewing. Ault R. G., Hudson E. J.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 2, Suppl. 28 (англ.)

Обзор литературы, подготовленный для и-та пивоварения. Библ. 421 назв. А. П.

76623. Оценка ячменей урожая 1953 г. опытными варками пива. Беркхарт (Pilot brewing evaluations of barleys grown in 1953. Burkhart B. A.), Amer. Brewer, 1955, **88**, № 4, 48—49 (англ.)

Приведены сравнительные данные исследования 20 образцов ячменя урожая 1953 г., принадлежащих к 11 селекционным сортам, полученных из пяти штатов США. Из образцов ячменя получен пивоваренный солод и проведены опытные варки пива в лабор. условиях. Ячмень, солод и пиво проанализированы. Различия между образцами ячменя, выращенными в одном штате, оказали небольшое влияние на качество пива. С. С.

76624. Об определении разницы выхода экстракта

солода при мелком и грубом помоле. Диderинг (Beitrag zur Differenz der Feinschrot-Grobschrot-Ausbeute. Diedering P.), Brauerei, 1955, 9, № 78-79, 561—564 (нем.)

По принятой прописи для определения разницы между выходом экстракта солода в мелком и грубом помоле допускаются отклонения процентного содержания муки в мелком и грубом помоле ± 1%. Для мелкого помола указанные отклонения не играют роли, а для грубого помола (25% муки) могут отражаться на получаемых результатах. Для установления влияния допускаемых отклонений в содержании муки в грубом помоле были поставлены опыты при трех установках мельницы для грубого помола: а) 25% муки — расстояние между вальцами 1,15 *мм*; б) 26% — 1,075 *мм*; в) 24% — 1,225 *мм* на 15 образцах солода различного растворения. Правильность установки мельниц проверялась измерением расстояния между вальцами с помощью калибровочного щупа и по составу помола, получаемому при размоле контрольного солода (цветность 0,20—0,25 по Бранду, влажность 4,0 ± 0,2%, разница между выходом экстракта в мелком и грубом помоле 2—3%). Установлено, что разница в расстоянии между вальцами 1,075—1,225 *мм* значительно влияет на разницу выходов экстракта: в солоде хорошего растворения — на 0,5%, а в солоде плохого растворения значительно больше и доходит до 2,3%. Для получения правильных результатов необходимо снизить допускаемые отклонения по точности установки мельниц для грубого помола, добиваясь их установки по возможности точно на 25% содержания муки. Установку мельниц следует проводить как по контрольному солоду, так и путем измерения расстояния между вальцами.

Л. Ш.

76625. **Новые результаты анализа солода. Хартонг** (Neue Ergebnisse der Malzanalyse. Hartong B. D.), Brauwelt, 1955, № 95B, 1585—1590 (нем.)

Приводится краткое изложение принципа 4-заторного метода Хартонга для испытания пригодности ячменя для пивоварения и результаты анализов этим методом солода из чистосортных ячменей различных районов произрастания. Сравнение анализов ячменей одного сорта, выращенных в разных районах, показывает, что величина их экстрактивности зависит от климатич. условий урожая. Для увеличения точности определения разности между экстрактивностью в мелком и грубом помоле, характеризующей степень растворения солода, абс. величина этой разницы может быть увеличена в 3—4 раза путем применения затирания при 80°. Так как точность анализа при 80° меньше, чем при 65°, для затирания целесообразно выбрать другую т-ру, напр. 70 или 75°. Обычный метод определения разницы между экстрактивностью в мелком и грубом помоле может быть изменен путем затирания грубого помола при 70°. При одновременном затирании солода в четырех стаканах берут два стакана с мелким помолом и два стакана только с водой и процесс ведут по обычному конгрессному методу до достижения 70°, после чего к воде в двух стаканах задают навески с грубым помолом и заканчивают анализ обычным образом. Приводится дискуссия по затронутым вопросам.

Л. Ш.

76626. **Растворение солода и качество пива. Зигфрид** (Malzauflösung und Bierqualität. Siegfried H.), Schweiz. Brauer.-Rundschau, 1955, 66, № 12, 227—231 (нем.)

Для установления влияния степени растворения солода на качество готового пива были приготовлены две партии солода из ячменя с содержанием белка 10,2%. Ращение солода проводили на току при одинаковых условиях, за исключением времени проращивания, которое для 1-й партии составило 5 суток (недорастворенный солод), а для 2-й — 7 суток (солод нормального растворения). Основные аналитич. показатели высушенного солода были соответственно следующие: вес 1 *гл* (в *кг*) 58,0 и 55,8; вес 1000 зерен на абс. сухое в-во (в *г*) 33,2 и 32,4; разница экстрактивности при тонком и грубом помоле (в %) 5,8 и 3,2%. Число Кольбаха 38,4 и 41,8, число Хартонга 4,8 и 7,1. Конечная степень сбраживания лабор. сусла 75,9 и 79,4. Потери при солодоращении на воздушно-сухое в-во соответственно 14,6 и 17,5%. После 6-недельного отлеживания из солода приготовили сусло по 2-му отварочному методу, сброженное затем и выдержанное при одинаковых условиях. Переработка в варочном цехе обоих солодов протекала нормально. Во 2-й партии солода при одинаковой установке мельниц помол был более тонкий, выход экстракта был больше на 2%, дробина легче выщелачивалась и содержала меньше вымываемого экстракта. Экономия за счет сокращения потерь при проращивании солода короткого ращения погашалась уменьшением выхода экстракта в варочном цехе. Оба заводских сусла отличались главным образом за счет отношения сахара к несахару и имели конечную степень сбраживания 69,4 и 77,7%. Брожение вели с одинаковыми дрожжами при начальной т-ре 5°. Варка из солода короткого ращения была перекачена в лагерный подвал уже на 6-й день при 5,4° и степенью сбраживания 58,0%, так как брожение прекратилось. Варка из солода нормального ращения была перекачена на 10-й день при 4,3° и степени сбраживания 64,7%. Вкус готового пива из солода нормального ращения был более полный и отчетливый, с уравновешенной, быстро исчезающей горечью. Оба образца пива через 30 суток сохранили прозрачность, осадок у пива из солода короткого ращения был меньше. Исходя из того, что при оценке пива вкус имеет решающее значение, делается вывод, что следует предпочесть работу на хорошо растворенном солоде.

Л. Ш.

76627. **Определение степени растворения белка солода путем осаждения фосфорновольфрамовой кислотой в конгрессном сусле. Линдеман** (Zur Bestimmung des Eiweißlösungsgrades von Malzen durch Fällung mit Phosphorwolframsäure in der Kongreßwürze. Lindemann Max), Brauwissenschaft, 1955, 8, № 12, 285—289 (нем.; рез. англ.)

Для возможности применения метода осаждения белка при определении степени растворения белка в солоде были рассмотрены различные осадители; в качестве наилучшего осадителя белка в лабор. сусле рекомендуется фосфорновольфрамовая к-та (I), осаждающая ~ 35—40% общего растворимого белка; при этом следует избегать избытка осадителя, определение вести при одной и той же кислотности и применять одинаковые кол-ва жидкости для промывания осадка. Разработана следующая методика осаждения: 100 *мл* лабор. сусла смешивают с 5 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4 при комнатной т-ре, осаждают 5 *мл* 10%-ного р-ра I и размешивают в течение 2 мин. После оседания осадка, на что требуется 20—25 мин., жидкость отфильтровывают через круглый фильтр диам. 12,5 *см* (№ 589[2], белая полоса, фирмы Шлейхер и Шуль). Осадок количественно переносят на фильтр, смывая 0,5%-ной H_2SO_4, дают фильтрату стечь и промывают 3 раза 0,5%-ной H_2SO_4, при этом после стекания каждой порции фильтр заполняют до верхнего края. Для более быстрой фильтрации рекомендуется применять воронку диам. 7,5 *см* с трубкой длиной 15 *см*; конец трубки должен быть оттянут. Вся фильтрация с 3-кратным промыванием занимает 3—4 часа. После стекания последней промывной жидкости фильтр с осадком переносят в колбу Кьельдаля и сжигают с серной к-той и селеновой смесью по Виннигеру. Дистилляцию ведут в аппарате Парнаса в модификации Рупперта. Из колбы Кьельдаля содержимое переводят в мерную колбу емк. 200 *мл* и для дистилля-

ции берут 20 *мл*. В приемник наливают 10 *мл* 0,05 н. H_2SO_4; обратное титрование ведут 0,05 н. NaOH с индикатором бромкрезолгрюн (0,3%-ный спирт. р-р). Применение метода осаждения для солодов с различным растворением показало что отношение общего растворимого азота к азоту, осаждаемому **I**, названное автором числом **I**, может служить критерием для оценки степени растворения белка в солоде. Для солодов с нормальным или хорошим растворением эти числа относительно низкие, а у солодов с недостаточной степенью растворения белка — относительно высокие. Здесь имеет место обратная зависимость по отношению к числу Кольбаха. В рекомендуемом методе, как и в других методах для определения степени растворения белка, имеет место влияние года урожая, сортовых свойств, почвенных и климатич. условий, а также условий соложения. Л. Ш.

76628. О значении лабораторного соложения для селекции ячменя и производства солода (Die Kleinmälzung im Dienste der Braugerstenzucht und der betrieblichen Malzherstellung. **Ze**.), Brauwelt, 1955, **95B**, № 95, 1590—1591 (нем.)

Лабораторное соложение применяется для оценки солодовенных и пивоваренных качеств ячменя при селекции и заготовках и установления оптимального технологич. режима замочки, ращения и сушки. Навеску ячменя (500 *г*) помещают в корзинку из латунной или стальной сетки с размером ячеек 2 *мм*, которую опускают в замочный сосуд и заливают водой. Режим замочки воздушно-водяной: во время воздушной замочки корзинку с ячменем вынимают из сосуда и подвешивают на стойке для удаления CO_2. Для предохранения зерна от высыхания поверхность корзинки покрывают влажной резиновой губкой, сверху которой накладывают войлочную пластинку. Перед 3-й водяной замочкой, спустя 48 час. от начала замочки, массу переворачивают. Хим. фаза ращения производится путем ферментирования по Кропфу при абс. исключении воздуха и 8—10° в стеклянных банках (1,5 *л*) с крышками, снабженными резиновыми прокладками и металлич. затворами. Высушивание производят в сетчатом ящике при высоте зеленого солода в 2 *см* (2 часа продувка холодным воздухом, затем продувка теплым воздухом при 40—45° и в заключение медленный подъем т-ры до 80° при естественной тяге и отсушка при 80° 5 час.). Сразу после высушивания удаляют ростки и взвешивают солод для последующего определения потерь при солодоращении. Общая продолжительность солодоращения 9,25 суток (8 суток рост и 1,25 суток высушивание). Результаты опытного солодоращения оцениваются по методу Хартонга — Кречмера. Селекция ячменя должна наряду с хорошими с.-х. качествами обеспечить достаточную конц-ию ферментов в готовом солоде за несколько лет урожая. Л. Ш.

76629. Определение крахмала в ячмене и солоде. Холл, Гаррис, Мак-Вильям (The determination of starch in barley and malt. Hall R. D., Harris G., MacWilliam I. C.), Chemistry and Industr., 1955, № 46, 1483—1484 (англ.)

Химическая структура крахмала солода отличается от ячменного, и поэтому методы определения крахмала (**К**), основанные на физ. свойствах (рефракция, посинение с иодом), менее точны, чем хим. методы. Наиболее точные результаты получены при непосредственном определения К с реактивом антрон-серная к-та (**I**). Установлено, что кислотный гидролиз солодового К, выделенного водн. хлоралом с последующим осаждением ацетоном, приводит к определению только 92% гексов, устанавливаемых с **I**. Хим. методы осахаривания К имеют преимущество перед энзиматич. Найдено, что в солодовом экстракте (Э), предварительно освобожденном от простых сахаров 80%-ным спиртом и теплой водой, содержится больше углеводов (У), чем в йодном осадке Э при пользовании 30%-ной хлорной к-той, формамидом или 1%-ным NaOH. Неосаждаемые йодом УЭ состоят из молекул глюкозы с небольшим кол-вом остатков арабинозы и ксилозы и относятся к гемицеллюлозе. Йодный осадок Э солода содержит 98,6 ± 0,9% К ячменя. При пользовании 33%-ным хлоралом нет расхождений между содержанием У в Э и йодном или ацетоновом осадке последнего. Экстракция хлоралом требует больше времени и не допускает непосредственного определения У в Э, поскольку хлорал частично задерживает образование окраски с **I**. Наиболее быстрый производственный способ определения К состоит в экстрагировании хлорной к-той по Нильсон и Пучеру (Analyt. Chem., 1948, **20**, 850), осаждении йодом в присутствии NaCl, регенерации осадка и определении К с **I**. Г. О.

76630. Изменения белковых веществ ячменя при соложении. Кольбах (The protein modification of barley during malting. Kolbach P.), Brewers' Digest, 1955, **30**, № 8, 49—52, 61 (англ.)

Обзор работ об изменениях белковых в-в ячменя в процессе приготовления пивоваренного солода и их влиянии на качество солода и пива. Библ. 15 назв. С. С.

76631. Изменения углеводов в процессе соложения. Мак-Лауд (Carbohydrate behavior in malting. McLeod Anna M.), Brewers Digest, 1955, **30**, № 12, 50, 52, 58 (англ.)

Обзор работ по исследованию изменений в углеводном составе ячменя при его соложении. Библ. 14 назв. С. С.

76632. Применение несоложенных материалов для производства пива. Парцш (Über die Verwendung von Rohrfrucht (Malzsurrogaten) zur Bierherstellung. Partzsch Hellmut), Lebensmittelindustrie, 1955, **2**, № 12, 305—306 (нем.)

Рассмотрены особенности применения несоложенных материалов для пивоварения. Во избежание затруднений при фильтрации кукуруза и рис должны размалываться до мелкой крупки на спец. мельницах. Солод должен применяться из высокобелковистого ячменя и иметь хорошее растворение. Затор должен более интенсивно кипятиться, в некоторых случаях с добавлением к-ты. Норма задаваемого хмеля должна быть сокращена на 8—10%, чтобы избежать неприятной раздражающей горечи. Содержание жира в кукурузе ⩽ 1%. Брожение проводят при 4,5—8°, так как выше этой т-ры образуются сивушные масла. Выдержка пива с несоложенными материалами проводится в течение 6—8 недель при 1°. При соблюдении указанных условий получается пиво с хорошим вкусом и пеной при отсутствии каких-либо затруднений при фильтрации. Л. Ш.

76633. Усвоение дрожжами углеводов сусла. Филлипс (Utilization by yeasts of the carbohydrates of wort. Phillips A. W.), J. Inst. Brew., 1955, **61**, № 2, 122—126 (англ.)

С помощью хроматографии на бумаге исследовано сбраживание различных углеводов сусла разными расами дрожжей. Установлено, что при сбраживании сусла пивными дрожжами сахара́ в сусле изчезают в следующей последовательности: сахароза, моносахариды, мальтоза и мальтотриоза. Мальтотетраоза и другие более сложные сахара не ассимилировались этими дрожжами, но энергично атаковались *Saccharomyces diastaticus, Schizosaccharomyces pombé* и *Brettanomyces bruxellensis*. Разложение декстрина *Sch. pombé* привело к появлению в среде глюкозы и биосинтезу изомальтозы и, по-видимому, панозы. В общем, испытанные дикие дрожжи не расщепляли декстрин в заметном кол-ве, на основании чего сделано заключение, что углеродное питание их в пиве связано с другими в-вами. А. Е.

76634. О применении опытных варок пива для оценки качества ячменя. Беркхарт (A pilot brewing procedure its reproducibility and its application to barley quality evaluation. Burkhart B. A.), Wallerstein Labs Communs, 1954, **17**, № 59, 283—297 (англ.; рез. франц., исп.)

Подробно описаны оборудование для проведения опытных варок пива (с фотографиями) и способ приготовления пива. Сравнены результаты анализа пивоваренного солода, приготовленного в лабораториях и производственных условиях из ячменя сортов: Киндред, Норд Дакота, Висконсин; и 6 образцов ячменя и солода, полученных от различных солодовых компаний США. Приведены сравнительные результаты анализа сусла и пива, приготовленного из этих солодов. Для выяснения вопроса о степени точности получаемых результатов были проведены опытные варки пива в 3-кратной повторности из 11 образцов товарного солода 7 различными лабораториями. Найдено, что опытное соложение и варка пива из небольшого образца ячменя допустимы для качеств. оценки его пригодности для пивоварения. С. С.

76635. Добавки к пиву в старое и новое время с обзором баварских рецептов. Фрей (Zusätze zum Bier in alter und neuer Zeit unter besonderer Berücksichtigung der bayerischen Verhältnisse. Frey Hans), Brauwelt, 1955, **B95**, № 87, 1489—1492 (нем.)

Рассмотрено применение в пивоварении заменителей и дополнителей солода и хмеля, а также других продуктов, применяемых для фальсификации или для улучшения вкусовых качеств и стабилизации пива. Приведены данные, относящиеся к средним векам, новому времени и к современной пивоваренной пром-сти. А. Е.

76636. Определение горьких продуктов превращения хмеля в сусле в пиве. Банг-Мольтке, Мейльгор (Bestimmung der bitterschmeckenden Hopfenumwandlungsprodukte in Würze und Bier. Bang Moltke A., Meilgaard M.), Brauwelt, 1955, **B95**, № 75, 1265—1270 (нем.)

Приводится описание методов определения содержания «изогумулона» в сусле и пиве: противоточного распределения по Ригби и Бетгону, быстрого метода Ригби и Бетгона и собственной модификации последнего. В пиво при 20° добавляют 2 капли октилового спирта и декарбонизируют его путем проведения 2 × 20 декантаций. 20 *мл* переводят в колбу с притертой пробкой и после прибавления 1 *мл* 6 н. HCl и 20 *мл* изооктана встряхивают 5 мин. После 10—15-минутного центрифугирования при 3000 об/мин. прозрачный изооктан декантируют и производят отсчет экстракции в спектрофотометре Бекмана при длине волны 275 *м μ*. Модифицированный метод совпадает с «быстрым» методом в пределах 5% и имеет воспроизводимость 2%. $E^{1\%}_{1\,см}$ для «изогумулона» определена как средняя всех трех компонентов «изогумулона», равная 287. Кол-во «изогумулона» в пиве в *мг/л* рассчитывают по ф-ле: $X = E_{275}/287 \cdot 10\,000$. Для получения точных результатов все отсчеты должны проводиться при 20 ± 0,5°. Метод может быть рекомендован для контроля стабильности горечи пива и степени использования горьких в-в хмеля. Л. Ш.

76637. Фотоэлектрическое измерение помутнения пива при охлаждении. Паукнер (Über die photoelektrische Messung der Kältetrübung im Bier. Paukner E.), Brauwelt, 1955, **B95**, № 45/46, 765—766 (нем.)

Описываются способ и прибор для фотоэлектрич. определения помутнения пива при т-ре, близкой к 0°. Прибор дает показание на циферблате; этому показанию соответствует на спец. диаграмме цифра интенсивности помутнения пива по шкале Холма; цвет пива не оказывает влияния на результаты определения. И. Б.

76638. Исследование и оценка питательных сортов пива. Ребелейн (Ein Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Nährbieren. Rebelein H.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 8, 204—209 (нем.)

Углеводный состав питательных сортов пива включает слабосброженные углеводы сусла и добавленный сахар. Добавка сахара в «солодовое питательное пиво» не разрешается. Разработан быстрый метод определения сахара в готовом пиве по величинам d и $n^{20}D$ и основанный на сильном снижении $n^{20}D$ пива даже при незначительном добавлении сахара по сравнению с чистым пивом с одинаковым содержанием экстракта и спирта. На основании статистич. материала по хим. составу пива выведены следующие соотношения: первоначальное содержание мальтозы (М) (*г/л*) = (2 А + М); где А — содержание спирта. Содержание декстринов (Д) *г/л* = (2 А + + М) 0,35; содержание несахаров (НС) *г/л* = = (2 А + М) 0,14. Из этих соотношений, учитывая, что экстракт пива (Э) состоит из несброженной М, Д и НС, получаются две ф-лы: М *г/л* = $^2/_3$ (Э — А); Д *г/л* = $^1/_4$ (Э — А) + $^2/_3$ А. По двум последним ф-лам с помощью номограммы Герума и Виснера для различного содержания спирта и экстракта определяют М и Э и сопоставляется величина $n^{20}D$, рассчитанная по соответствующему $n^{20}D$ М и Д с $n^{20}D$ в пиве, полученной экспериментально. Для упрощения расчетов построен график зависимости между величинами рефракции, $d\ ^{25}/_4$ и $n^{20}D$ для пива, не содержащего добавленного сахара. Проверка получаемых результатов может быть произведена путем определения $n^{20}D$ пива до и после инверсии и сопоставления $n^{20}D$, рассчитанного на основании дифференцирования сахаров, с экспериментально полученной. Л. Ш.

76639. Определение фенола в пиве. Горбах, Дедиц, Кох (Zur Phenol-Bestimmung in Bier. Gorbach G., Dedic G., Koch O. G.), Fette, Seifen, Austrichmittel, 1955, **57**, № 6, 421—422 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для определения фенола в пиве, 0,005 *γ/мл* которого уже дает неприятный привкус, разработан колич. метод, основанный на перегонке фенола с водяным паром, цветной р-ции дистиллата с 2,6-дибромхинон-4-хлоримидом при pH 9,4 и последующем колориметрич. определении экстинкции окрашенного р-ра. 250 *мл* пива с 10 *мл* фосфатного буфера (pH 6,0) перегоняют с водяным паром в мерную колбу (250 *мл*) до метки. В зависимости от ожидаемого содержания фенола, определение ведут по одной из двух прописей: 1) При содержании фенола от 0,05—5 *γ/мл* к 50 *мл* дистиллата в колбе Эрленмейера (100 *мл*) прибавляют 10 *мл* боратного буферного р-ра (0,2 *M* бората натрия и 0,1 н. NaOH до pH 9,4) и 0,5 *мл* р-ра реактива Гиббса (0,4 *г* 2,6-дибромхинон-4-хлоримида растворяют в 100 *мл* этилового сп. и отфильтровывают; р-р стоек в течение 4 дней в темноте, при низкой т-ре), хорошо размешивают и оставляют стоять 1 час в темноте. Одновременно аналогичным образом проводят слепой опыт. Затем в этих р-рах определяют экстинкцию в 1- или в 4-*см* кювете при 590 *м μ* Содержание фенола определяют по калибровочной кривой по величине экстинкции, за вычетом показаний слепого опыта. 2) При содержании фенола 0,001—0,1 *γ/мл*: к 250 *мл* дистиллата в колбе Эрленмейера (500 *мл*) прибавляют 50 *мл* буферного р-ра и 0,5 *мл* р-ра реактива Гиббса, хорошо размешивают и оставляют стоять 1 час. Одновременно ставят слепой опыт. Полученную смесь количественно переносят в делительную воронку емк. 500 *мл* и встряхивают последовательно 4 раза с порциями *н*-бутанола по 45, 10, 5 и 5 *мл* каждый раз по 45 сек. Отдельные фракции бутанола собирают в мерный цилиндр (50 *мл*) и доводят чистым *н*-бутанолом до конечного объема 40 *мл* (∼ 30 *мл* *н*-бутанола остается при первом встряхивании растворенным в водн. фазе). После 5-минутного отстаивания в полученном р-ре определяют

экстинкцию при 610 *мμ* и по ее величине, за вычетом слепого опыта, находят на калибровочной кривой содержание фенола. Л. Ш.

76640. Косвенное определение содержания спирта в пиве. Брофельдт (Von der indirekten Bestimmung des Alkoholgehaltes der Biere. Brofeldt M.), Brauwissenschaft, 1955, № 5, 112—115 (нем.); Mallasjuomat, 1954, № 2-3 (фин.)

Рассматриваются опубликованные ф-лы определения содержания спирта в пиве по показателям экстрактов исходного сусла и пива (истинного и видимого). Г. О.

76641. Динамика жидкостей и перемещение материалов. Фарбар (Fluid dynamics and material handling. Farbar Leonard), Brewers Digest, 1955, **30**, № 11, 73 (англ.)

Краткие соображения о приложении теории перемещения жидкостей и пластич. материалов к пивоваренной промышленности. А. Е.

76642. Санитарная обработка пивоваренных заводов и пивных складов. Дейвис (Brewery and bottling store hygiene. Davis J. G.), Brewers'Guardian, 1955, **84**, № 5, 38—42 (англ.)

Указания по санитарной обработке оборудования пивоваренных заводов и складов готовой продукции. И. Б.

76643. Аминокислоты как дезинфицирующее средство для пивоваренного производства. Гурка (Aminosäuren als Desinfektionsmittel für Brauereibetriebe. Hurka W.), Mitt. Versuchsstation. Gärungsgew., 1955, **9**, № 5/6, 83—85 (нем.)

В поисках в-в, обладающих дезинфицирующими и моющими свойствами, но не осаждающих белков, исследованы различные соли амфолитных аминокислот (амфолитные мыла) и установлено, что этими свойствами обладают соли карбоновых аминокислот, имеющих ф-лу $R \cdot \overset{+}{N}H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}H_2 \cdot CH_2 \cdot COO^-$, где R — алифатич. радикал с длиной цепи $C_8 — C_{14}$. При испытании 0,1%-ного р-ра додецил-ди-(аминоэтил)-глицингидрохлорида выявлены его сильные бактерицидные свойства для разного вида бактерий: стафилококков, стрептококков и др. При использовании в качестве тест-организма чистой культуры низовых пивных дрожжей для амфолитного мыла при 20° и воздействии в течение 3 мин. установлен фенольный коэфф. 175. Конц-ия амфолитных аминокислот, практически необходимая для проявления полного бактерицидного действия, понижается с повышением т-ры. Эти соединения обладают также хорошими моющими свойствами. Р. З.

76644. Современное холодильное хозяйство пивоваренных заводов. Клайбер (Die Kälteversorgung in der Brauerei, ihre Bedeutung und Durchführung nach modernen Gesichts punkten. Klaiber Rudolf), Brauwelt, 1954, **13**, № 52, 773—776 (нем.)

Рассматриваются централизованные и децентрализованные холодильные установки и применение автоматики. И. Б.

76645. Бродильные подвалы на пивоваренном заводе фирмы «Hamm».— (Hamm's new fermenting cellars.—), Brewers' Digest, 1955, **30**, № 8, 47, 83 (англ.)

Краткое сообщение о вновь построенном, после реконструкции з-да, отдельном пятиэтажном корпусе для сбраживания пива с общей емкостью бродильных чанов (4 блока по 15 чанов) в 523 600 *дкл.* Чаны построены из железобетона и облицованы внутри большими листами из эбенового дерева, толщиной 9,5 *мм.* С. С.

76646. Применение ацидофильных бактерий для производства кваса. Семенюк К. А., Сб. работ студ. науч. о-ва. Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, 1956, № 1, 41—45

Установлена возможность изготовления хлебного кваса с применением ацидофильных бактерий для повышения диэтич. достоинств кваса. При этом происходит нормальное повышение кислотности и продукт по вкусу не уступает обычному квасу. А. П.

76647. Опыты по производству пенистых напитков из фруктовых соков. Кривунь П. И., Сб. науч. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1955, № 9, 57—61

Исследованиями установлено, что с повышением давления CO_2 повышается объемный выход пенистого напитка (ПН), а растворимость CO_2 снижается с повышением т-ры сока. Состав ПН отличается от состава исходного сока только наличием незначительного кол-ва CO_2. В ПН полностью сохраняются витамины сока. Сахара и декстрины сока повышают стабильность пены, а к-ты снижают ее. Наличие альбумина в соке вызывает образование высокодисперсной газовой фазы с повышенной стабильностью пены. Оптимальными условиями при изготовлении ПН являются: давление CO_2 в сатураторе для абрикосового, сливового и томатного соков 3 *ати,* а для яблочного и виноградного 3,5 *ати;* т-ра газирования 10°. В 200 *мл* ПН содержатся 90—95 *г* абрикосового, 65—70 *г* сливового или 70—75 *г* яблочного сока. Вкусовые качества ПН выше, чем у обычных соков, и они лучше утоляют жажду. Произ-во ПН доступно любому торговому предприятию, имеющему сатураторную установку для газирования воды. Г. О.

76648. Минеральные воды и лимонады. Катс (Les eaux et limonades. Cats Marcel), Petit J. brasseur, 1956, **64**, № 2588, 214—216 (франц.)

Излагаются основы происхождения минер. воды, их свойства и составы. Г. О.

76649. Аналитические показатели австрийского кола-лимонада. Шаллер, Клаусхофер (Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung inländischer Kola-Limonaden. Schaller A., Klaushofer H.), Mitt Versuchsstation Gärungsgew., 1955, **9**, № 12, 203—206 (нем.)

Приведены показатели анализа 15 образцов австрийского кола-лимонада местного изготовления: уд. в. 1,037—1,048; pH 2,6—3,89; общий метилксантин в *мг/л* безводн. кофеина 18,6—183,3; общая фосфорная к-та в *мг/л* P_2O_5 0—348,2, краситель — карамель. Определения проводились общепринятыми методами после предварительного освобождения исследуемых проб от CO_2. Приведено описание использованной методики определения. Г. О.

76650. Новые виды напитков на натуральных настойках из плодов цитрусовых гибридов. Чекан Л. И., Филатов С. С., Черкасова А. А., Котиди Е. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та пивоваренной пром-сти, 1953, № 3, 101—114

Изучено использование плодов 26 сортов цитрусовых гибридов для приготовления новых видов газированных напитков с применением цедры. Установлено, что на цедре этих плодов можно готовить настойки, придающие напиткам тонкий и оригинальный аромат и вкус. А. Ч.

76651. Использование соков зимою. Бауман (Süßmost im Winter. Baumann K.), Flüssiges Obst, 1955, **22**, № 12, 7—8 (нем.)

Приводится перечень 17 рецептур для составления безалкогольных напитков на базе плодоягодных и виноградных соков, предназначенных к употреблению в подогретом виде в зимнее время. Г. О.

76652. Основы и практика ароматизации напитков. Морган (Getting down to principles on the what and why of drink flavors. Morgan Eugene A.), Food Engng, 1954, **26**, № 4, 82—84 (англ.)

Рассмотрено применение естественных и искусств. в-в для ароматизации напитков. Приведен список наименований напитков с указанием, что должно применяться для их ароматизации. И. Б.

76653. Топинамбур — сырье для получения фруктозных напитков. Кюпперс-Зонненберг (Topinam-

bur — Rohstoff für die Herstellung von Fruktosegetränken. Küppers-Sonnenberg G. A.), Flussiges Obst, 1956, **23**, № 4, 24—26 (нем.)

Популярная статья о топинамбуре (Т), дающая сведения о его основных свойствах. Продуктивность углеводов Т на 1 *га* (6310 *кг*) превышает картофель (4417 *кг*) и сахарную свеклу (4705 *кг*). В сравнительной таблице хим. состава ряда плодов и клубнеплодов показано, что калорийность Т (77 *кал*) очень близка к картофелю (78 *кал*) и винограду (79 *кал*) и превышает свеклу (73 *кал*). Содержание углеводов в Т зависит от его сорта и колеблется в пределах 18,07—23,69%. Приведен сравнительный минер. состав золы картофеля и Т. Отмечено весьма широкое распространение Т во Франции, где в некоторых департаментах посевная площадь составляет иногда 50% посевов свеклы. Т используется для приготовления фруктозы и ее сиропов, для приготовления напитков, в кулинарии (часто как диэтич. продукт). Н. Б.

76654. Об определении экстракта или сахара в шипучем лимонаде. Браунсдорф (Über die Feststellung des Extrakt- bzw. Zuckergehaltes von Brauselimonaden. Braunsdorf K.), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1954, **50**, № 12, 311—313 (нем.)

При отсутствии инверта нет заметных расхождений между показателями по экстракту, определяемому рефрактометрически, и содержанием сахара. Точное определение содержания сахара обеспечивается хим. способами. Указывается на необходимость учета объема жидкости в бутылке при проверке сахаристости лимонада в тех случаях, когда сахарный сироп вводится непосредственно в бутылку при розливе. Г. О.

76655. Об определении содержания сока в соковых напитках и лимонадах. Бенк (Über die Ermittlung des Fruchtsafgehaltes in Fruchtsaftgetränken und trüben Limonaden. Benk E.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 9, 119—120 (нем.)

Предлагается применить формольное титрование аминокислот в качестве способа для отличия синтетич. от натуральных соковых напитков. Формольные числа для соков колеблются в пределах 0,5—3,8 в зависимости от сорта и качества соков. Для напитков, в составе которых нет сока, формольное число близко нулю. Г. О.

76656. Описание завода в Гамильтоне фирмы «Seven up Ontario Ltd». Уоделл (Seven-up Hamilton a model plant. Woddell J. C.), Canad. Bever. Rev., 1955, **25**, № 4, 26—28, 31 (англ.)

Описание вновь построенного з-да безалкогольных напитков в г. Гамильтоне (Канада). Дана технологич. схема произ-ва и характеристика процессов на отдельных машинах — мойка бутылок, розлив сиропа и содовой воды, смешивание их, укупорка (без подробного описания самих машин). Изложена система обработки поступающей воды и снабжения углекислым газом. С. С.

76657. Описание завода безалкогольных напитков. Часть I, II. Саттон, Геммилл (I. Plant that's «long» on engineering «show-cases» its process. II. Automatic signals and controls robotize soft-drink process. Sutton J. N., Gemmill Arthur V.), Food Engng, 1954, **26**, № 8, 61—63; № **9**, 48—50, 256 (англ.)

Дается описание (с 10 фото) автоматизированного з-да в Детройте (США) по произ-ву имбирного эля. А. Е.

76658. Предотвращение инфекции при производстве минеральных вод и лимонада. Кучер (Zum Infektionsshutz bei der Mineralwasser- und Limonadenherstellung. Kutscher U.), Brauerei, 1956, **10**, № 25—26, 163—164 (нем.)

Общие положения о значении санитарно-гигиенич. мероприятий в деле недопущения возникновения очагов инфекции и способов ее подавления, в случае появления таковой на отдельных стадиях произ-ва напитков. Г. О.

76659. К вопросу о возможности консервирования безалкогольных напитков. Джонсон, Мак-Олпайн, Шенк (Some aspects of canning soft drinks. Johnson H. T., McAlpin A. W., Schenck A. M.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 643—647 (англ.)

Разбираются теоретич. вопросы и излагаются эксперим. данные относительно возможности консервирования газированных безалкогольных напитков в металлич. таре. Главными затруднениями являются коррозия металлич. тары и высокое давление внутри банки. Показано, что увеличение незаполненного пространства и присутствие воздуха повышает внутренние давления в банке и одновременно увеличивает коррозию. Скорость растворения железа увеличивается при повышении содержания в напитке меди. Добавление аскорбиновой к-ты замедляет коррозию. Для характеристики интенсивности воздействия консервируемого напитка на металлич. тару разработан метод, основанный на измерении силы тока, возникающего при погружении в исследуемый напиток железного и оловянного электродов. Т. С.

76660. О производстве силикагеля на уксусном заводе.— (Comment une fabrique de vinaigre lança la production de déshydratant.—), Emballages, 1955, **25**, № 156, 41—43 (франц.)

Описан процесс изготовления силикагеля из серной к-ты и силиката натрия. Силикагель применяют для концентрирования разб. р-ров уксусной к-ты. Даны обзор других применений силикагеля и описание способа его хранения в спец. мешках, предохраняющих от влаги. Г. В.

76661. Дрожжи и вино. Марто, Гальзи (Les levures et le vin. Marteau G. Galzy P.), Progr. agric. et vitic., 1954, **142**, № 31, 53—64; № 32—33, 81—89; № 34—35, 108—117 (франц.)

Монографическая статья. Дрожжи и микрофлора вина. Среда для развития дрожжей; виноградное сусло. Проблема применения чистых культур. Селекция дрожжей в лаборатории. Промышленное размножение дрожжей. Принципы применения и приготовления разводок на производстве. Н. П.

76662. Дрожжевая микрофлора винограда и вина и возможность их комплексных применений в виноделии. Мосиашвили (ყურძნის და ღვინის საფუარის მიკროფლორა და მათი კომპლექსური გამოყენების შესაძლებლობანი მეღვინეობაში. მოსიაშვილი გ.), Гр. Ин-та виноградарства и виноделия АН Груз.ССР, 1956, **9**, 217—227 (груз.; рез. русс.)

Установлено, что в брожении основных сортов винограда Грузии участвуют следующие виды дрожжей *S. vini* и его гибриды: *S. vini F. h.*, *S. vini nova*, *S. paradoxus*, *S. globosus*, *Z. Bailli.*, *Z. eupagius*, *H. anomala*, *D. globosus*, *H. apiculata* и *T. pulcherima*. В процессе брожения происходит смена указанных культур. Применение комплексных культур повышает выход спирта и улучшает качество. При использовании *T. pulcherima*, *Z. Bailli* и *Z. eupagius* вместо винных дрожжей брожение протекает нормально, и получается продукция хорошего качества. Возможно получение сладких вин при сбраживании вместо *D. globusus* винными дрожжами И. С.

76663. Мгновенная пастеризация. Сальвемини (Lamporizzazione. Salvemini Stefano), Riv. viticolt. e. enologia, 1953, **6**, № 5, 155—156 (итал.)

Обсуждаются преимущества мгновенной пастеризации перед другими способами термич. обработки вин. В результате проведенного изучения найдено, что мгновенная пастеризация убивает уксусные и другие бактерии вина, не изменяя его внешнего вида, вкуса и букета. Н. П.

76664. Влияние кислорода при ускоренной обработке на качество ординарных вин. Павлов-Гришин С. И. (Influenţa oxigenului asupra calităţii vinurilor obisnuite, în cazul condiţionarii accelerate. Pavlov-Grişin S. I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 6, 17—18 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 41692.

76665. Дульцин и его обнаружение в напитках. Экхаут (La dulcine et sa recherche dans les biossons. Eeckhaut R. G.), Fermentatio, 1955, № 2, 86—93 (франц.)

Дается описание физ., хим. и фармакологич. свойств дульцина (**I**) и методов его качеств. и колич. определения. Предложена следующая модификация метода Дениже. 50 *мл* пробы напитка смешивают с 5 *мл* 20%-ного уксуснокислого свинца (**II**). Добавляют 2 *мл* аммиака (уд. в. 0,91), смешивают, выдерживают 30 мин. и фильтруют. Фильтрат должен быть прозрачным, в противном случае повторяют определение с добавлением 30 или 40%-ного **II**. В делительной воронке взбалтывают 1 мин. 40 *мл* фильтрата с 20 *мл* уксусноэтилового эфира, выдерживают 15 мин. и отделяют нижний слой. Верхний слой взбалтывают с 5 *г* безводн. Na_2SO_4, выдерживают 5 мин., отбирают 10 *мл* и смешивают с 1 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4). Происходит желтое окрашивание р-ра, наиболее интенсивное после 2 час. с начала р-ции. $\lambda_{макс}$ 410 *мμ*. Метод проверен на образцах лимонада, вин, пива. При отсутствии **I** окрашивания не наблюдалось, при добавлении 0,5 *мг* **I** к 100 *мл* напитка наблюдалось ясное, а при 6 *мг* **I** сильное окрашивание. Интенсивность окраски изменяется почти прямолинейно, содержание **I** определяют по шкале эталонных р-ров. Присутствие сахарина не мешает определению. Г. О.

76666. Удаление углекислоты из напитков при помощи центрифугирования. Коттас (Szénsavtartalmú italok szénsavmentesítése centrifugálással. Kottász József), Élelm. ipar., 1956, **10**, № 2, 51—52 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

При исследовании напитков, содержащих углекислый газ (шампанское, пиво и др.), последний может быть легко и быстро удален при помощи центрифуги «Альфа». Этот метод дает большую экономию во времени при серийных анализах. А. П.

76667. Ускоренный метод определения винной кислоты в ВКИ. Короткевич А. В., Бекирова Л. М., Садоводство, виноградарство и виноделие, 1955, № 2, 45

Метод основан на переводе винной к-ты в р-р при кипячения виннокислой извести с 10%-ным р-ром поташа, осаждении винной к-ты в виде битартрата из отфильтрованного р-ра прибавлением уксусной к-ты, спирта и порошка хлористого калия и титровании растворенного в горячей воде битартрата щелочью. Метод достаточно точен и требует значительно меньшей затраты времени и реактивов по сравнению с общепринятым ацидометрич. Применим для винного камня и дрожжей. Н. П.

76668. Пересчет градусов Эксле на объемные проценты спирта. Таннер (Die Berechnung des zu erwartenden Alkoholgehaltes aus den Öchslegraden von Traubenmosten. Tanner H.), Schweiz. Z. Obst. und Weinbau, 1955, **64**, № 25, 511—523 (нем.)

В результате ежегодно проводимых определений уд. веса сусла и крепости полученного из него вина автор рекомендует для расчета ожидаемой крепости при градусах Эксле меньше 80 из их числа вычитать 3 и разность делить на 8. При градусах Эксле больше 80 их число делить на 8. В осветленном сусле во всех случаях число градусов Эксле следует делить на 8. Все эти пересчеты носят ориентировочный характер. О. З.

76669 К. Винокурение. Том I. Дыр, Грегр, Куттельвашер, Сейлер, Томашек, Зеленка (Lihovarství. I. díl. Sborník. Dyr Josef, Grégr V. Kuttelvašer Z., Seiler A., Tomašek J., Zelenka St., Praha. SNTL, 1956, 316 (1) s., il., 35.80 Kčs.) (чеш.)

76670 К. Технология спирта (Учебник для пищевых вузов). 2-е изд. переработ. и доп. Климовский Д. Н., Стабников В. Н. М., Пищепромиздат, 1955, 44 стр., илл., 12 р. 30 к.

76671 К. Ректификационный и брагоректификационный аппараты. Фертман Г. И. М., Пищепроиздат, 1956, 92 стр., илл., 1 р. 65 к.

76672 К. Техно-химический контроль производства безалкогольных и слабоалкогольных напитков. Булгаков Н., Зубенко А., М., Пищепромиздат, 1956, 320 стр., илл., 11 р. 50 к.

76673 К. Химические вещества в виноделии. Паронетто, Даль-Чин (I prodotti chimici nella tecnica enologica. Paronetto Lamberto, Dal Cin Gildo, Verona, Tip. D. Bosco, 1954, XX, 459 p, 3000 L.) (итал.)

76674 К. Очерк по технологии виноделия. Изд. 2-е, перераб. и доп. Пияновский, Василевский (Zarys technologii winiarstwa. Wyd. 2 uzupeln. i rozsz. Pijanowski Eugeniusz. Wasilewski Zygmunt. Warszawa,, Wydawn. Przem. Lekkiego a Spozywsz., 1955, 256, 1 nlb s., il., 19.60 zł) (польск.)

76675 К. Ампелография СССР. Отв. ред. **Фролов-Багреев А. М.,** М., Пищепромиздат, 1955, 440 стр., илл., 50 р.

76676 Д. Поточный метод брожения при производстве спирта из крахмалистого сырья. Яровенко В. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н. Ленингр. технол. ин-т пищ. пром-сти, Л., 1956

76677 Д. О едином точном рефрактометро-пикнометрическом методе определения спирта и экстракта в водке, спиртах, сухих и десертных винах. Ребелейн (Über eine einheitlich anwendbare, exakte Methode zur refraktometrich — pyknometrischen Alkonol- und Extraktbestimmung in Branntweinen, Brennweinen, trockenen Weinen und Dessertweinen. Rebelein Hans. Diss., Naturwiss. F., Würzburg, 1953, **46**, 3 Bl., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1228 (нем.)

76678 П. Перегонка спирта (Alcohol distillation) [Soc. des Etablissements Barbet]. Австрал. пат. 165785, 10.11.55

Патентуется аппарат двойного действия для простой перегонки и ректификации спирта. Аппарат представляет собой комбинацию из перегонного аппарата и ректификационный колонны. Каждая часть имеет собственное питание, отдельный поток спирта и свое удаление примесей. Перегонный аппарат функционирует под небольшим давлением и подогревается паром. Вторая часть работает под умеренным вакуумом и подогревается теплом от спирта, испаряющегося в верхней части 1-го аппарата. С. С.

76679 П. Извлечение органических кислот из отходов бродильного производства путем осаждения солью железа. Форт, Смит (Recovering organic acids from fermentation wastes by iron salt precipitation. Fort Charles A., Smith Burns Ashby) [United States Secretary of Agriculture]. Пат. США 2711425, 21.06.55

Патентуется способ получения аконитовой к-ты из отходов при сбраживании сырья, содержащего тростниковый сахар. Отходы подкисляют до pH 3,5—4,5 и вводят в них водорастворимую соль железа. Отделяют осадок железной соли аконитовой к-ы и растворяют в водн. р-ре неорганич. к-ты для выделения аконитовой к-ты. Г. Н.

76680 П. Выделение глицерина или бутандиола-2,3 (Glycerol or 2:3 butandiol recovery) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Автстрал. пат. 162812, 26.05.55

Способ выделения глицерина или бутандиола-2,3 из жидкости, содержащей одно из указанных в-в в качестве продуктов брожения углеводов, заключается в непрерывном возобновлении разжиженного слоя зернистой смеси (последняя состоит из гранулированного материала и конц. сброженной жидкости) путем пропускания перегретого пара. Удаляемый пар, содержащий высококипящее в-во, конденсируют; отработанный гранулированный материал заменяют с той же скоростью, с которой он удаляется из указанной зернистой смеси. И. Ш.

76681 П. Способ предварительной обработки зерна, как ячмень и др., предназначенного для приготовления солода. Рейнш (Verfahren zur Vorbehandlung von zur Malzherstellung bestimmtem Getreide, wie Gerste u. dgl. Reinsch Otto) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 917423, 4.09.54 [Brauwelt, 1955, **B95**, № 18, 263 (нем.)]

Для улучшения качества солода или вырабатываемых из него продуктов добавляют к воде, применяемой для замочки зерна, полимеры фосфорной к-ты в виде ее нейтр. или слабокислых солей щел. металлов, аммонийных или аминных (напр., гексаметафосфат натрия), после чего дальнейший процесс соложения производится обычным образом. Такое же действие наблюдается при добавлении этих в-в к естественно мягкой или искусственно умягченной воде. Специфич. действие указанных фосфорнокислых соединений предположительно основано на том, что с одной стороны, ускоряется или увеличивается поглощение воды, и с другой стороны, ослабляются структурные связи высокомолекулярных крахмальных и белковых соединений, что облегчает и усиливает процесс их расщепления под действием ферментов. Это подтверждается и тем, что наблюдается такое же, хотя и меньшее действие при опрыскивании зерна после замочки разб. р-ром изобретенного средства до того, как зерно поступит на сушилку. Применяемые кол-ва полимера могут колебаться в широких пределах; рекомендуется применять 0,1% к весу зерна. Л. Ш.

76682 П. Приготовление солодового экстракта. Кунц (Process of preparing malt extract. Kunz Frederick L. G.). Пат. США 2726957, 13.12.55

Солод размалывают до такой тонины, чтобы 90% его проходило через сито с отверстиями 0,25 *мм*. Полученный помол смешивают с водой в соотношении 2,5—3 вес. ч. воды на 1 ч. солода. Смесь нагревают для окончательного осахаривания крахмала и затем центрифугируют для отделения шелухи. Вытекающую жидкость снова центрифугируют для отделения сусла от нерастворившихся белковых в-в. Твердые в-ва, полученные в результате 1-го и 2-го центрифугирования, смешивают с водой и снова в том же порядке дважды центрифугируют. Отделенный от сусла при 3-м и 4-м центрифугировании твердый остаток выгружают отдельно для дальнейшей обработки. С. С.

76683 П. Способ изготовления специального пива. Паульс (Verfahren zur Herstellung eines Spezialbieres. Pauls Emil) Швей. пат. 305702, 16.05.55 [Brauwelt, 1955, **1635**, № 98B (нем.)]

Патентуется спец. пиво для диабетиков и ожиревших людей с содержанием спирта 4,5—5,0% и сбраживаемого экстракта, включая декстрины, $< 0,75\%$. Сбраживание углеводов в такой степени, чтобы они не были вредны для диабетиков и ожиревших людей, может быть достигнуто поддержанием т-ры 64° при затирании в течение $\geqslant 40$ мин., доведением pH готового сусла до $\geqslant 5,1$, прибавлением диастатич. вытяжки до начала и после окончания главного брожения в кол-ве 2% от общего кол-ва пива, имеющей такое же содержание диастаза, как и затор. Может оказаться целесообразным прибавление к выдерживаемому пиву диастатич. экстракта той же конц-ии в кол-ве 1—2% к общему кол-ву пива. Далее выдерживаемое пиво освобождается от старых дрожжей путем перекачки и снова выдерживается после прибавления свежих дрожжей, находящихся в состоянии брожения. При этом способе к сырью предъявляются следующие требования: 1. Солод должен легко отдавать экстрактивные в-ва, содержать $\leqslant 11\%$ белка и должен быть высушен при т-ре $\geqslant 80°$. 2. Хмель должен иметь нежную горечь и величину горечи по Вельмеру $\geqslant 7$. 3. Дрожжи должны быть высокосбраживающими, пылевидными. 4. Вода должна содержать мало карбонатов или в результате обработки иметь $< 6°$ карбонатной жесткости. Диастатич. экстракт, необходимый для даного способа, может быть получен путем стягивания жидкой части неосахаренного затора при т-ре $\leqslant 62°$. Л. Ш.

76684 П. Сухой пенообразующий напиток. Томоэ, Фудзимори (Foam-forming solid beverage. Tomoe Mikio, Fujimori Senju), Япон. пат. 1532, 23.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 538 (англ.)]

Смесь (35 *г*) лимонной, винной, дубильной, глюконовой и аскорбиновой к-т в отношении 10 : 100 : 5 : 2 : 1 смешивают с 32 *г* $NaHCO_3$, 4 *г* смеси KCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$, NaCl и $FeSO_4$ в отношении 100 : 30 : 10 : 10 : 5; 5,9 *г* эквивалентной смеси альбумина и гуммиарабика, 10 *г* сахарозы и 10 *г* фруктозы, 0,03 *г* пищевой краски и 1,5 *г* ароматич. экстракта. Для приготовления напитка 1 *г* смеси растворяют в 100 *мл* воды. С. Ш.

См. также: Дрожжи 22016Бх, 22037Бх. Хмель: исследование 75074. Солод: состав 75074. Лимонная и яблочная к-ты 21734Бх, 22021Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

76685. Коллоидные явления в химии и технологии пищевых продуктов. Мацелка (Az élelmiszerkémia és élelmiszeripari technológia kolloidikai vonatkozásai. Maczelka László), Élelm. ipar, 1955, **9**, № 7, 199—202 (венг.)

Обзор. Библ. 10 назв. Г. Ю.

76686. Холодная стерилизация пищевых продуктов. Проктор, Голдблит (Cold sterilization of foods. Proctor B. E., Goldblith S. A.), Chemistry, 1955, **29**, № 3, 33—41 (англ.)

Изложена история и современное состояние вопроса о применении ионизирующих излучений для стерилизации пищевых продуктов. Рассмотрено их действие на микроорганизмы, ферменты и качество пищевых продуктов. Приведены дозировки ионизирующих излучений, необходимые для стерилизации некоторых продуктов. Г. Н.

76687. Оценка источников радиации с точки зрения их использования для обработки пищевых продуктов. Эванс (An evaluation of radiation sources as a means for processing foods. Evans Belmont S., Jr), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 615—620 (англ.)

Дается характеристика различных источников ионизирующих излучений с целью использования их для стерилизации пищевых продуктов. Для облучения продуктов (в банках) применяют γ-лучи или электроны. Кратко описаны источники облучения γ-лучами и техника работы с ними: 1) периодически извлекаемые из реактора отработанные стержни ядерного горючего, помещаемые в канале с водой глубиной 5,5 *м* непосредственно в пункте расположения реактора; 2) спец. установка из 8 отработанных стержней, приспособленная для получения дозы облучения определенной мощности (максимум — 2 Мф.э.р./час), в которой легко регулируется т-ра. Монтируется новая установка лабор. типа с использованием облученных в реакторе пластин кобальта (5 шт. размерами $355,6 \times 60,3 \times 3,5$ *мм*, с активностью 600—700 *кюри* каждая), которые дадут мощность

дозы приблизительно 0,5 Мф.э.р/час. Используются и другие установки. Для облучения электронами применяют различного типа электронные ускорители; приводятся данные о сообщаемой ими энергии электронам и возможной их производительности в отношении получения стерилизованных продуктов. В заключение автор приходит к выводу, что в данное время нельзя отдать предпочтение тому или другому источнику (γ-лучи или электроны) для облучения данного вида продуктов; необходимы дальнейшие испытания. С. С.

76688. Развитие применения антибиотиков в пищевой промышленности. Реншалл, Мак-Махен (Recent developments in food uses for antibiotics. Wrenshall C. L., McMahan J. R.), J. Milk and Food Technol., 1956, **19**, № 4, 104—106 (англ.)

Освещено современное состояние вопроса, дана общая характеристика антибиотич. действия и приведены примеры практич. использования антибиотиков для сохранения рыбы, птицы, мясных туш, молока, овощей. Рассмотрены перспективы применения антибиотиков в пищевой промышленности. Библ. 3 назв. Г. Н.

76689. К методике измерения твердости пищевых продуктов. Володкевич (Zur Methodik der Ferstigkeitsmessungen an Lebensmitteln. Wolodkewitch N.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1956, **103**, № 4, 261—272 (нем.)

Описан способ определения твердости пищевых продуктов с содержанием небольшого кол-ва клетчатки и без нее (напр., земляники, сливы, меда, желе) в аппарате, гильзу которого плотно (без воздушных пространств) заполняют частицами испытуемого продукта и опускают в нее постепенно, с определенной постоянной силой, почти до дна штемпель, диаметр которого меньше диаметра гильзы. Происходит разрезание материала между стенками гильзы кантом штемпеля. Чем тверже продукт, тем большая работа требуется для разрезания и тем больше величина силы, затраченной на эту работу. Так как в большинстве случаев испытываются негомогенные продукты, берут среднее значение силы p_m, выраженное в *кг* из диаграммы сила — путь, вычерчиваемой аппаратом. Приводятся величины p_m, полученные при различных скоростях движения штемпеля для образцов земляники, бананов, слив, абрикосов, эмментальского сыра, картофельного пюре. Отмечено соответствие между этими величинами и органолептич. оценками консистенции, а также с величинами сопротивления давления в *кг/см*^{2}, полученными определением силы, потребной на пробивание отверстия известного диаметра в диске продукта установленной толщины. А. Е.

76690. О возможности использования метода измерения диэлектрических потерь в области аномального поглощения для определения качества пищевых продуктов. Аладжалова Н. А. В сб.: Тр. научной сессии, посвященной достижениям и задачам сов. биофизики в с. х. М., Изд-во АН СССР, 1955, 257—262

Изучена возможность определения ранних изменений качества мяса методом, основанным на изменении электрич. свойств в-в или их колл. р-ров в зависимости от изменений структурного состояния белковых молекул. Образец мяса помещали между серебряными электродными пластинками конденсатора. Сопротивление и емкость конденсатора измеряли в схеме мостика путем компенсации параметров образца эталонными сопротивлениями и емкостью, включенными параллельно. Индикатором баланса служила прямая линия на экране катодного осциллографа. Измерения производили в диапазоне частот, в котором проявлялся максимум частотной характеристики диэлектрич. потерь. Угол потерь вычисляли по ф-ле: $\operatorname{tg} \delta = 1/2\pi f R C$, где f — частота переменного тока, R — сопротивление, C — емкость. Установлено, что метод измерения диэлектрич. потерь в области аномального поглощения может служить индикатором тонких молекулярных изменений в мышечной ткани. Применение этого метода позволит изучить природу изменений, наступающих при хранении, и выявить их ранее, чем это возможно органолептич. путем. Г. Н.

76691. Исследование оксинового метода для определения магния в пищевых продуктах. Такано, Акита, Акияма (食品中マグネシウムの定量法としてのオキシン法の再吟味. 高野晃一, 秋田勉, 秋山典之), 栄養と食糧, Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1955, **3**, № 2, 40—43 (япон.)

Установлено, что при удалении Mn^{2+} из исследуемого продукта или малом его содержании присутствие Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Ca^{2+} не оказывает влияния на точность оксинового метода определения Mg. При содержании в пищевом продукте Mn^{2+} в кол-ве, превышающем в $\sim 1{,}5$ раза кол-во Mg^{2+}, трудно устранить влияние указанных ионов. Весовой метод определения Mg более точен, чем оксиновый метод. С. К.

76692. Микробиологический контроль на консервных предприятиях. Тодоров (За микробиологичния контрол в консервните предприятия. Тодоров Т.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 6, 21—23 (болг.)

На основании результатов микробиологич. исследования основных этапов технологич. процесса произ-ва консервов «фаршированный перец», «голубцы» и «свинина в собственном соку» намечены мероприятия по устранению брака и повышению качества консервов: строгий микробиологич. контроль всех этапов произ-ва, максим. сокращение задержек в продвижении полуфабрикатов при переработке, точное соблюдение санитарно-гигиенич. норм для оборудования и работников. Б. Б.

76693. Новая система транспортировки консервных банок. Мидлбрукс (New can-handling system reduces labor, boosts output. Middlebrooks B. M.), Food Engng, 1956, **28**, № 1, 49—51, 152 (англ.)

Описание и фотографии последовательных операций с банками, начиная с погрузки (навалом) на заводе-поставщике и кончая подачей их для заполнения продуктом на консервном з-де. Все операции автоматизированы и обслуживаются одним рабочим. Новая система сравнительно с ранее применявшейся на этом з-де имеет значительные преимущества в отношении уменьшения рабочей силы, увеличения выпуска продукции и сокращения производственных площадей. С. С.

76694. Действие ультрафиолетовых лучей на плесневые грибы. Головкин Н. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, **9**, 140—155

Споры различных штаммов 6—8-дневных культур плесневых грибов высевали на чашки Петри и облучали при разных экспозициях и прочих одинаковых условиях. В зависимости от дозы облучения плесневые грибы отмирали или значительно изменяли процесс развития. Показано, что совместное воздействие низкой т-ры и УФ-лучей вызывает более интенсивную гибель плесневых грибов. Непрерывное облучение или такое же кол-во УФ-лучей, данное с перерывами, производят одинаковый микоцидный эффект. Питательная среда после облучения сохраняет в течение некоторого времени бактерицидные свойства. А. К.

76695. Бромистый этилен как фумигант для пищевой промышленности. Пингале, Сваминатхан (Ethylene dibromide — a fumigant for the food industry. Pingale S. V., Swaminathan M.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **4**, № 2, 38—40 (англ.)

Обзорная статья о применении бромистого этилена в качестве фумиганта для зерна, плодов, овощей и других продуктов. Для фумигации свежих плодов требуется $CH_2Br \cdot CH_2Br$ (в *г/м*^{3}) 8—12, для зерна —32, для клубней тапиоко — 96. Получены хорошие результаты при фумигации картофеля и бататов. Библ. 29 назв. Г. Н.

76696. **Четвертичные аммониевые соединения в качестве бактерицидов. Ресагган** (Quaternary ammonium compounds as germicides. Resuggan J. C. L.), Chem. Prod., 1955, 18, № 9, 335—336 (англ.)

В качестве бактерицидов применяются соединения с открытой цепью, как бромид додецилдиметиламмония и бромид цетилтриметиламмония, и гетероциклич. соединения, как бромид цетилпиридиния и бромид тетрадецилпиридиния. Эти соединения используются в различных областях пищевой пром-сти (молочной, пивоваренной, в произ-ве фруктовых вод). Р-ры этих соединений не вызывают коррозии. Для предотвращения развития микроорганизмов достаточно применение р-ра конц-ии 1/50 000. Ф. Н.

76697. **Хлебопекарные свойства некоторых сортов американских пшениц, культивируемых в Толедо. Мартин-Варгас** (La calidad panadera de algunos trigos americanos cultivados en Toledo. Martin Vargas Vicente), Bol. Inst. nac. invest. agron., 1955, 15, № 32, 73—93 (исп.; рез. англ., франц.)

Исследованы помольные и хлебопекарные качества нескольких сортов пшениц, импортированных из США в Испанию и давших хороший урожай в некоторых районах. Представлены результаты испытаний на фаринографе и ферментографе Брабендера, на альвеографе Шопена, а также опытных выпечек. А. Е.

76698. **Декстриновый метод определения степени поврежденности мучных зерен. Леммерцаль** (Die Dextrinmethode zur Bestimmung der Höhe der Auswuchsschädigung bei Getreidemehlen. Lemmerzahl J.), Brot und Gebäck, 1955, 9, № 8, 139—141 (нем.)

Предлагается колориметрич. метод, отличающийся от других применением декстрина. 10 *г* испытуемой муки и 2 *г* декстрина взбалтывают со 1000 *см*³ воды и смесь оставляют на ночь (не менее 8 час.). После этого смесь взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр. К 20 *мл*³ фильтрата добавляют 0,6 *мл* $^1/_{20}$ н. р-ра йода в йодистом калии, взбалтывают и определяют изменение цвета по цветной шкале. Л. Л.

76699. **Мукомольное производство. Эймос** (The milling industry. Amos A. J.), Food Manufacture, 1956, 31, № 2, 52—57 (англ.)

Рассматриваются итоги за 1955 г. по мукомольной пром-сти Англии. Обсуждаются вопросы качества пшеницы, ее импорта, особенностей английской и шотландской пшениц, порчи зерна при его хранении, выработки муки разных выходов, качества муки, обработки с целью улучшения ее качества и питательной ценности. Рассматриваются вопросы нового американского способа тестоведения на жидких дрожжах с молочным порошком. Б. З.

76700. **Липиды муки. Окислительные процессы, происходящие при хранении и обработке улучшителями. Моран, Пейс, Мак-Дермотт** (The lipids in flour oxidative changes induced by storage and improver treatment. Moran T., Pace J., McDermott E. E.), Nature, 1954, 174, № 4427, Suppl., 449—452 (англ.)

Изучалось влияние окислителей — двуокиси хлора и треххлористого азота на окисление жиров муки при различном сроке хранения. Отмечалось, что некоторые условия окисления вызывают образование полимероподобных в-в, существующих в виде гидроперекисей, что приводит к снижению содержания токоферолов или уменьшению эффективности антиоксидантов. Ф. Г.

76701. **Использование лабораторных хлебопекарных методов для оценки пригодности муки для крекеров. Микка** (The utility of laboratory bread baking tests in evaluating cracker flours. Micka Jan), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1955, 13, № 3, 249—256 (англ.)

Рекомендуется модифицированный хлебопекарный метод определения пригодности пшеничной муки для выпечки крекеров. Р. Т.

76702. **Определение хлебопекарных свойств муки физическими методами. Пагенштедт** (Determination of the baking value of wheat by means of physical testing methods. Pagenstedt Bernd), Australas. Baker and Millers. J., 1955, 58, № 697, 26, 29, 31, 33, 35—36, 39 (англ.)

Приводятся результаты физ. испытаний 2-х типов муки разного качества, полученных на фаринографе и экстенсографе Брабендера. Фериннограммы показывают разную водопоглотительную способность муки; у слабой 50,5%, у сильной 58,6%. Экстенсограммы показывают изменение способности теста растягиваться в зависимости от силы муки и поэтому могут характеризовать качество муки. Текст иллюстрирован графич. записями приборов. Ф. Г.

76703. **О методах определения кислотности муки. Уокер** (Some aspects of flour acidity. Walker E. L. (Miss.), Brit. Food J. and Hyg. Rev., 1955, 57, № 682, 81—83 (англ.)

На основании исследования методов определения кислотности муки сделаны выводы, что кислотность болтушки не бывает равной сумме кислотности экстракта и остатка после экстрагирования; не наблюдается зависимости между кислотностью экстракта и pH. Между кислотностью болтушки и кислотностью экстракта нет точной зависимости, но она настолька близка, что можно принять соотношение ~ 3,75. Таким образом, для определения кислотности экстракта муки достаточно определить кислотность болтушки и полученный результат разделить на 3,75. Автор дает предпочтение методу определения кислотности в болтушке, считая, что он более быстрый и позволяет оттитровывать всю к-ту Кроме того, кислотность экстракта не может служить критерием возраста муки. Л. Т.

76704. **Покрытие шлифованного риса питательным слоем. Миккус** (Seals enriching additives on white rice. Mickus R. R.), Food Engng, 1955, 27, № 11, 91—93, 160 (англ.)

Шлифованный рис пропитывают р-ром тиамина и ниацина, высушивают, обрабатывают затем сп. р-ром стеариновой к-ты, белковых в-в кукурузы и абиетиновой к-ты. Высушенные зерна опыляют смесью пирофосфата железа с тальком. Получают концентрат, который затем смешивают с необработанным шлифованным рисом в соотношении 1 : 199. Приводится описание произ-ва с фотографиями, схема технологич. процесса и рецептура. А. Е.

76705. **Предварительное определение цвета макаронных изделий** (Pré-détermination de la couleur des pâtes alimentaires. **M. B.**), Rev. techn. ind. aliment., 1956, 3, № 29, 44—45, 47 (франц.)

Приведены общие сведения о цвете макаронных изделий, который зависит от естественных красящих в-в (каротиноидов и флавоноидов), содержащихся в пшенице. Разрушение или разложение каротиноидов ухудшает цвет макаронных изделий. Описан способ (см. РЖХимБх, 1956, 17735), с помощью которого можно предсказать цвет макаронных изделий по содержанию пигментов и активности полиоксидазы в применяемой крупчатке. Метод применен для определения качества твердой пшеницы как сырья для произ-ва крупчатки и уточнена ф-ла расчета. В. Г.

76706. **О пищевой ценности хлеба из муки высоких выходов. Феттер** (Warum sollen wir unseren Kunden dunkles Brot empfehlen? Vetter Roland), Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 5, 25—26 (нем.)

Рассмотрены известные физиологич. преимущества хлеба, выпеченного из муки с бóльшим содержанием отрубянистых частиц (**минер. состав**, содержание вита-

минов, значение клетчатки для нормальной перистальтики кишок). А. Е.

76707. Изучение хлебопечения. IX. Действие окислителей на диспергированную клейковину. Мацумото (パン醸焙に關する研究.(第 9 報). Gluten dispersion に對する酸化劑の作用.松本博),醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Terment. Technol., 1954, **32**, № 12, 487—491 (япон.; рез. англ.)

Изучалось влияние $KBrO_3$ и H_2O_2 на вязкость клейковины, диспергированной в 0,1 н. CH_3COOH (**I**) или 10% Na-салицилате (**II**). Установлено: $KBrO_2$ и H_2O_2 восстанавливали вязкость дисперсии клейковины в **I**; вязкость нагретой дисперсии клейковины в **I** и ненагретой дисперсии во **II** увеличивалась особенно заметно под действием H_2O_2. Действие окислителей, повышающих вязкость, тормозилось добавлением парахлорбензоата ртути. Результаты работы и данные амперометрического титрования на SH-группу приводят к выводу о влиянии окислителей на SH-группу в молекуле клейковины. Часть VIII см. РЖХим, 1956, 73525. В. Б.

76708. Влияние фракций клейковины на физические свойства теста. Гаррис, Салливан (Effects of gluten fractions. On farinogram and extensogram patterns. Harris R. H., Sullivan J. W.), Baker's Digest, 1955, **29**, № 3, 21—23 (англ.)

Исследовалось влияние фракций клейковины муки, полученной из твердой красной яровой пшеницы, на свойства теста. Клейковина обрабатывалась 0,0125 н. молочной к-той, высушивалась при ~ 20° и измельчалась, после чего подвергалась гидрированию в течение часа и смешивалась с мягкой мукой из озимой пшеницы в такой пропорции, чтобы общее содержание белка составило 14%. Для лучшего отделения фракций клейковины каждое последующее осаждение проводилось при несколько более высоком pH. Результаты исследований подтверждают ранее полученные данные о значительном влиянии фракций клейковины на свойства теста и качество хлеба. В то же время отмечается небольшое влияние на физ. свойства теста условий произрастания пшеницы и вида пшеницы. Л. Т.

76709. Жидкая ферментативная система. Суортфигер (Liquid ferment system. Swortfiguer M. J.), Baker's Digest, 1955, **29**, № 5, 65—69, 113—114 (англ.)

Американским ин-том сухого молока разработан новый метод тестоведения, применяемый с 1954 г. на ряде хлебозаводов США: однофазный процесс брожения теста на особо приготовленных жидких дрожжах (ЖД). Способ состоит из двух стадий: разводка жидких дрожжей (стабильного жидкого фермента) и замеса (брожения) теста. В результате опытов рекомендована следующая рецептура для ЖД на 32 вес. ч. воды: обезжиренного сухого молока 6 ч., дрожжей 2,25 ч., подкормки для дрожжей (минер. соли) 0,19 ч., сахара 4 ч., соли поваренной 1 ч. и жиропеногасителя 0,03 ч. Разводку ЖД выдерживают 6 час. при 37,8°. Готовые ЖД можно хранить до 48 час. при 12,8—15,6°. Тесто готовят по рецептуре на 100 вес. ч. пшеничной муки: ЖД 43,25 ч., воды 34 ч. (в зависимости от муки), дрожжей 0,5 ч., подкормки для дрожжей 0,5 ч., сухого солода (60°) 0,62 ч., сахара 5 ч., соли 1,25 ч., жира 3 ч., дигидрофосфата кальция 0,19 ч. Брожение теста в среднем 30 мин. при 30°. Приведены сравнительные данные по качеств. показателям теста и хлеба и затрате труда и времени на приготовление хлеба указанным способом и на опаре, а также фотографии аппаратуры, применяемой при пользовании этим методом тестования. А. Е.

76710. Оптимальные условия приготовления и заквашивания мучных заварок для жидких дрожжей. Ройтер И. М., Баширова Р. С., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 4, 73—89

Изучалось влияние основных технологич. факторов на скорость накопления к-ты при заквашивании мучных заварок молочнокислыми бактериями типа Дельбрюка и динамики накопления продуктов гидролиза углеводов и белков. Установлено, что оптимальное соотношение муки и воды перед заквашиванием должно быть равно 1 : 3—1 : 4. С увеличением конц-ии заварки образование сахаров и к-т при заквашивании мучных заварок, считая на единицу сырья, уменьшается. Лучшими условиями для накопления к-ты и продуктов гидролиза углеводов и белковых в-в следует считать заваривание методом нагрева при начальной т-ре 75° или методом залива при т-ре воды 75—80°. Эти условия не увеличивают закисание жидких дрожжей, опары и теста и не ухудшают подъемную силу дрожжей. Приготовление заварки с низкой начальной т-рой не требует осахаривания мучной заварки перед заквашиванием. Содержание к-ты в заквашенной мучной заварке не зависит от содержания в ней сахара, а зависит от наличия в среде стимуляторов, содержащихся в солоде и в крупных фракциях муки. Л. Т.

76711. О процессе непрерывного замеса теста. Пельсхенке (Aspects of continuous mixing. Pelshenke P. F.), Australas. Baker and Miller's J., 1955, **58**, № 700, 29, 31, 33 (англ.)

При непрерывном замесе теста затрудняется сохранение подъемной силы дрожжевой суспензии. Попытка хранить дрожжевую суспензию однодневной потребности при 5—8° не дала положительных результатов из-за трудностей в осуществлении темперирования суспензии перед поступлением ее в месилку. Предложен способ приготовления устойчивой суспензии из дрожжей, соли и воды в соотношении 1 : 1 : 10. Получаемые при этом плазмолитич. дрожжи заметно улучшают пластичность теста, увеличивают объем хлебов, улучшают корочку изделий и обеспечивают однородность хлеба, возможно за счет увеличения времени брожения. При непрерывном замесе ржаного теста предлагается осуществлять непрерывное приготовление закваски путем подачи ингредиентов с определенной скоростью в резервуар, снабженный мешалкой и водяной рубашкой для поддержания т-ры 35,5°. Закваска из резервуара поступает непрерывным потоком в месилку непрерывного действия. Л. Т.

76712. Теория и практика выхода теста. Гротелюшен (Theorie und Praxis der Teigausbeute. Grotelüschen Karl), Bäcker und Konditor, 1956, **10**, № 4, 9—11 (нем.)

Рассмотрено определение термина «выход теста» (ВТ) [кол-во теста, получаемое из 100 *г* муки = (весу теста × 100)/вес муки] и область его применения (строго говоря, только к муке, замешанной на воде без сдобы); влияние различных факторов на величину ВТ и связь ВТ с консистенцией теста. Сопоставлены литературные данные о величине ВТ разных сортов муки ржаной и пшеничной. А. Е.

76713. Влияние температуры на структурную релаксацию бромированного и небромированного теста, приготовленного в атмосфере азота. Демпстер, Глинка, Андерсон (Influence of temperature on structural relaxation in bromated and unbromated doughs mixed in nitrogen. Dempster C. J., Hlynka I., Anderson J. A.), Cereal Chem., 1955, **32**, № 4, 241—254 (англ.)

При помощи экстенсографа Брабендера исследовалось поведение бездрожжевого теста, приготовленного при 15—35° в атмосфере азота с добавлением различных кол-в бромата. Установлено, что структурная релаксация небромированного теста, по мере удлинения продолжительности р-ции и повышения т-ры, возрастает, бромированного теста — снижается. Величина энергии активации, равная примерно 11—19 *ккал* на 1 моль для

структурной релаксации небромированного теста, по мере повышения конц-ии бромата возрастает. Р. Т.

76714. Разрыхление теста кислородом. Роч (Teiglockerung mit Sauerstoff. Rotsch A.), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 8, 21—23 (нем.)

Предлагается при произ-ве пшеничного хлеба применять в качестве разрыхлителя O_2, который образуется расщеплением H_2O_2 каталазой муки. Установлено, что такой способ разрыхления особенно эффективен при добавлении 1% дрожжей к весу муки за счет каталазы дрожжей. Преимущество такого способа разрыхления состоит в том, что значительно сокращается цикл произ-ва и увеличивается объем хлеба. Тем не менее автор выражает сомнение в возможности применения этого способа разрыхления в Германии из-за высокой цены химически чистой H_2O_2. Л. Л.

76715. Об отклонениях в процессе приготовления теста и выпечки хлеба в условиях производства. Хенгст (Über Schwankungen der Teigführung und des Backprozesses in der Praxis. Hangst Martin), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 9, 213—217 (нем.)

В течение 17 месяцев в производственных условиях проводилось определение ряда показателей, характеризующих процесс приготовления теста и выпечки хлеба (выход теста, т-ра закваски, т-ра теста, кислотность, бактериальная флора и др.). Полученные результаты обработаны статистич. методом. Обсуждаются причины обнаруженных колебаний. Р. Т.

76716. Ускорение производства ржаного хлеба. Плотников П. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1955, **12**, 40—68

Подробно рассмотрено влияние условий среды (влажности, т-ры и кислотности) на состав и развитие микрофлоры ржаной закваски (дрожжи, молочнокислые бактерии). Обзор работ по ускорению произ-ва ржаного хлеба повышением т-ры брожения закваски и теста, а также результатов внедрения ускоренного способа тестоведения на произ-ве. Предложена технология произ-ва ржаного хлеба на закваске без дрожжей на культуре молочнокислых бактерий при 33—35° и двухфазный метод ведения закваски, по которому обычная закваска с т-рой 27—28° используется как бродильный материал для выведения закваски с повышенной т-рой. Предложенные способы сокращают процесс брожения закваски и теста в 2—2,5 раза, значительно уменьшают потери сухих в-в муки и потребность в дежах и улучшают вкус хлеба. Библ. 23 назв. А. Е.

76717. Пробная выпечка хлеба. Самсонов М. М., Информ. бюл. Гос. комис. по сортоиспыт. при М-ве с. х. СССР, 1955, № 7, 25—29

Метод пробной выпечки ВИР'а не позволяет полностью выявить потенциальные возможности некоторых сортов пшеницы и недостаточно точно разграничивает «сильные» пшеницы. Поэтому автор предлагает для хлебопекарной оценки сортов мягкой пшеницы применять безопарный способ с добавлением сахара, наряду с оценкой «силы» муки необходимо определять смесительную ценность «сильных» в хлебопекарном отношении пшениц, путем выпечки из смеси муки «сильных» и «слабых» пшениц. Для выявления потенциальных хлебопекарных возможностей муки выпечку проводить с добавлением улучшителей, а качеств. оценку сортов твердой пшеницы (дурум) проводить на макаронные качества. Мукомольные качества зерна следует определять при односортном 70%-ном помоле зерна без отбора цветовых проб. Л. Т.

76718. Замораживание хлеба и мучных кондитерских изделий. Ниссен (Das Einfrieren von Brot und Backwaren. Nissen Reinhold), Kälte, 1955, **8**, № 11, 393—396, 398—401 (нем.)

Изложение американских работ по замораживанию хлеба, хлебобулочных и мучных кондитерских изделий. А. Е.

76719. Влияние помола муки на качество сухарей и кондитерских изделий. Дёрнер, Тесмер (Die Beeinflussung der Zwieback- und Feingebäckqualität durch den Feinheitsgrad der Mehle. Dörner H., Tehsmer E.), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 10, 4—5 (нем.)

Приводятся результаты исследования муки тонкого и крупного помолов, а также их смеси при произ-ве сдобных сухарей. Установлено, что изделия лучшего качества по намокаемости и пористости получаются при применении муки тонкого помола или смеси тонкой и крупной муки в соотношении 3 : 1. Положительное влияние оказывает также мука, вылежавшаяся после помола в течение 4-х недель. Л. Л.

76720. О новых и особо отмечаемых сортах сухарей. Бенк (Zur Beurteilung neuartiger und besonders bezeichneter Zwiebacksorten. Benk E.), Gordian, 1956, **55**, № 1327, 40—41 (нем.)

Обсуждается вопрос о торговых наименованиях сухарей; указывается на необходимость нормирования состава «яичных сухарей» и «питательных с лецитином», а также на недопустимость обозначений «высшего качества» и других для сухарей, не выдерживающих установленной нормы сахара, масла или яиц. А. Е.

76721. Обзор вспомогательных средств в хлебопечении за 50 лет. Хубер (50 Jahre Backhilfsmittel-Rückblick und Ausblick. Huber H.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 9, 160—162 (нем.)

Обзор патентов, начиная с 1905 г., когда впервые было применено понятие «хлебопекарное вспомогательное средство». Рассмотрены вспомогательные средства трех типов: набухшая или клейстеризованная мука (в ряде случаев высушенная мучная заварка), подкисляющие тесто средства и ферментативные препараты. А. Е.

76722. О пригодности муки из конских бобов в качестве примеси к хлебу. Менгер, Штефан (Über die Eignung von «Bohnenmehe» als Backhilfsmittel Menger A., Stephan H.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 6, 129—131 (нем.)

Проведены опытные выпечки хлеба из пшеничной муки с примесью 2 и 5% муки из конских бобов (Vicia faba L.) для выяснения ее действия на клейковину, физ. свойства теста, ход брожения, качество хлеба и его пищевую ценность. При этом не наблюдалось улучшения свойств клейковины (водопоглотительная способность, число набухания) и ускорения брожения теста. Отмечено повышение пластичности и растяжимости теста, а также улучшение цвета корки хлеба. Примесь 2% бобовой муки лишь незначительно увеличивает пищевую ценность хлеба (на 0,06% минер. в-в и 0,5% белка). На основании этих данных сделано заключение о нецелесообразности примеси бобовой муки к пшеничной в качестве улучшителя. А. Е.

76723. О выставке хлебо-булочных изделий. Гуттезелль (Gebäcke aus aller Welt. Eine Leistungsschau des Backgewerbes und ihre Bedeutung. Gutgesell O.), Brot und Gebäck, 1956, **10**, № 5, 104—107 (нем.)

Краткое описание образцов хлебо-булочных изделий различных земель Германии, представленных на международную выставку продуктов хлебопечения в Детмольде (ФРГ). Приводятся 8 фотографий. А. Е.

76724. Процессы коллоидной химии в кондитерской промышленности. Рюквардт (Kolloidchemische Vorgänge in der Konditorei. Rückwardt Günter), Bäcker und Konditor, 1954, 8, № 8, 9 (нем.)

Обсуждаются свойства белка (альбумина), как коллоида. Отмечается важность колл. свойств белков при изготовлении тортов и венского теста (способность связывать воду). Обсуждается влияние качества крахмала

и белков муки (глиадина и глютенина) на кол-во связываемой воды и качество изделий. В. Н.

76725. Свойства кукурузной патоки. Льюис (Five properties of versatile corn syrup aid confectioners. Lewis Floyd A.), Canady Ind. 1956, **24**, № 5, 52, 57 (англ.)

Обсуждаются свойства кукурузной патоки и крахмала как сырья для кондитерской промышленности. В. Н.

76726. Новые исследования в области бисквитного производства. Фогт (Neue Erkenntnisse in der Feinbackwarenherstellung. Vogt E.), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 10, 9 (нем.)

Устанавливаются влияние технологич. параметров и отдельных видов сырья при произ-ве бисквитных масс. Бисквитные массы могут изготовляться теплым и холодным способом. Во всех случаях сахар должен полностью раствориться, что достигается добавлением достаточного кол-ва жидкости, т-рой и продолжительностью сбивания массы. Добавление жира может производиться до 50% к весу муки. При применении муки с сильной клейковиной добавляется крахмал до 50% к весу муки. Мелкоизмельченный миндаль снижает дозировку муки на 1/3 к весу миндаля. Шоколадный порошок сверх 10% к весу муки требует добавления 30% воды по отношению к шоколаду. Приведены рецептуры. Л. Л.

76727. Схематическое изложение методики расчета кондитерских рецептур. Бансбах (Die zweckmäßige Darstellung von Rezepten in der Feinbäckerei in einem Schema. Bansbach J.), Brot und Gebäck, 1955, **9**, № 7, 127—129 (нем.)

Обычно расчет рецептур производят на 1 *т* готовых изделий. Предлагается производить расчет, исходя из кол-ва изделий. В основу расчета рецептур для различных групп изделий применяется рецептура на пшеничный хлеб. Добавление в рецептуры сдабривающих в-в, а также соли и дрожжей влечет за собою изменение дозировки муки и жидкости: добавление соли и дрожжей снижает дозировку воды; сахар снижает дозировку муки и воды в размере 50% каждого из них к весу сахара; жир уменьшает дозировку воды; сухое цельное молоко уменьшает в том же размере дозировку муки. Примерная методика расчета рецептур представлена в виде таблиц. Предлагается наиболее рациональный и быстрый способ приготовления теста путем предварительного сбивания жира, сахара и сухого молока до кремообразного состояния с последующим добавлением к этой массе остальных видов сырья. А. Л.

76728. Шортенинг. Моррис, Хардер (Shortening. Morris C. E., Harder M. J.), Baker's Digest, 1955, **29**, № 5, 53—55, 112 (англ.)

Приводятся сравнительные данные физ. и хлебопекарных свойств шортенингов из модифицированного лярда и гидрогенизированных растительных жиров (с добавлением и без добавления моноглицеридов). А. Е.

76729. Значение обычно приводимых аналитических величин для характеристики шортенинга. Стингли, Уилер (The meaning of commonly quoted analytical values of shortenings as related to shortening performance. Stingley D. V., Wheeler F. G.), Cereal Sci. Today, 1956, **1**, № 1, 39—42 (англ.)

Рассмотрены применяемые в США методы хим.-технич. контроля произ-ва и качества шортенингов (Ш). Кроме обычных определений, принятых в анализе жиров (кол-во свободных жирных к-т в пересчете на олеиновую к-ту, йодное число по Вийсу), проводят определение цвета по методу Вессона в единицах красного и желтого цвета (по Ловибонду) (Official and tentative method American Oil Chemists' Society, 1946). Допускается максим. соотношение 20 ед. желтого и 2 ед. красного. Т-ру плавления устанавливают по методу Вили (см. Cereal laboratory metods American Associations of Cereal Chemists., 1947). Имеется ряд других методов (ИФ- и УФ-спектрофотометрия, диффракция рентгеновских лучей и др.), применяемых при научных исследованиях Ш, но не вошедших в практику товароведных определений. Отмечена перспективность дилатометрического метода, определяющего соотношение твердых жиров к жидким при разных т-рах. Для испытания технологич. свойств Ш разработаны методы определения их стойкости при хранении и физ. показателей, характеризующих их пекарные качества. Изменение вкуса Ш при хранении устанавливают выдержкой образца под действием кислорода при 97,7° в течение 50—100 час. или при 110°—25 час., определяя его органолептически и по перекисным числам. Консистенцию Ш характеризуют пенетрометром или органолептически, давая определения «липкая», «воскообразная», «зернистая», «тягучая», «комковатая». Пекарные пробы: 1) проба «фунтового» кекса определяет способность Ш удерживать воздух при взбивании теста, 2) объем влажного крема — тот же показатель взбиваемости в присутствии воды; 3) проба на объем глазури определяет водоудерживающую способность Ш; 4) проба на пирожное со 140% сахара определяет способность Ш поддерживать объем изделий с большим кол-вом сахара; применяется к Ш с высокой степенью абсорбции; 5) этот же тип Ш испытывают на абсорбцию воды; 6) объем сухого крема — способность Ш давать пену при взбивании с сахаром; 7) опытные выпечки соответствующих кондитерских изделий с добавлением Ш. Объем готового продукта определяют отношением *см*²/100 *г* или *см*²/1 *г*. Отмечается необходимость дальнейшей разработки и уточнения методов исследования Ш. А. Е.

76730. Влияние консистенции шортенингов и добавления антиоксидантов на сохраняемость бисквита. Сахасрабудхе, Бхатия, Субрахманьян (Effect of shortening consistency and added antioxidants on the keeping quality of biscuits. Sahasrabudhe M. R., Bhatia D. S., Subrahmanyan V.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 7, 521—524 (англ.)

В результате исследования влияния двух типов шортенингов на сохраняемость бисквита установлено, что бисквит с гидрированным растительным шортенингом сохраняется дольше, нежели с шортенингом на основе смеси растительного и животного жиров. Сохраняемость бисквита увеличивается при применении в качестве антиоксидантов лимонной к-ты, лецитина, пропилгаллата и бутилоксианизола. М. В.

76731. Влияние методов приготовления масла и добавления эмульгирующих веществ на физические свойства кексов. Хант, Грин (Physical properties of cake as affected by method of butter manufacture and addition of an emulsifying agent. Hunt Fern Ensminger, Green Mary Eloise), Food Technol., 1955, **9**, № 5, 241—246 (англ.)

Было исследовано влияние масла, изготовленного двумя различными способами (стандартным и непрерывным методами сбивания), а также добавления эмульгатора моно- и диглицеридного типа в кол-ве 3,5% к весу масла на физ. свойства кексов. Отмечается незначительное влияние способа приготовления масла на физ. свойства болтушки и кекса. Добавление эмульгатора к любому типу масла давало болтушку однородной консистенции, легко текучей с равномерно распределенным жиром во всей массе. Тип масла оказывал незначительное влияние на объем кексов, а добавление эмульгатора несколько увеличивало объем кексов. Л. Т.

76732. Изучение влияния воды на качество мучных кондитерских изделий и хлеба. Цудзимура (菓子パンの品質を左右する˪水˥の研究(一, 二, 完) · 辻村

泰作）， 製菓製パン， Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1955, **21**, № 8, 72—75; № 9, 70—73 (япон.)

76733. **Производство пряников формы саночек. Л е н г е р** (Die Herstellung von Nikolaus-Schlitten. L ä n g e r R u d o l f), Bäcker und Konditor, 1955, **9**, № 11, 21—23 (нем.)

Дается описание способа приготовления саночек из пряничного теста. Для получения блестящей поверхности пряники сразу после выпечки смазываются белком или декстриновым лаком, который изготовляется подсушиванием картофельной муки при 160° до табачного цвета с последующим добавлением его к воде. Смесь кипятят и процеживают. Поверхность саночек украшают разноцветной белковой глазурью, нонпареллью или сахарным песком. Приводятся иллюстрации производственного процесса. Л. Л.

76734. **Получение стойких замороженных пудингов. Х а н с о н, Н и с и т а, Л а й н у и в е р** (Preparation of stable frozen puddings. H a n s o n H e l e n L., N i s h i t a K. D., L i n e w e a v e r H a n s), Food Technol., 1953, **7**, № 11, 462—465 (англ.)

76735. **Органолептическая оценка вкуса кекса, приготовленного на сухом яичном белке, обработанном дрожжами и ферментами. К а р л и н, Э р с, Х о м е й е р** (Consumer evaluation of the flavor of angel cakes prepared from yeast-fermented and enzyme-treated dried albumen. C a r l i n A g n e s F r a n c e s, A y r e s J o h n C., H o m e y e r P a u l G.), Food Technol., 1954, 8, № 12, 580—583 (англ.)

Приводятся результаты массовой дегустации кексов, приготовленных на замороженном и сухом яичном белке. Отмечается ухудшение вкуса кексов, приготовленных на сухом яичном белке, предварительно обработанном дрожжами или ферментами (для удаления глюкозы), по сравнению с кексами, приготовленными на замороженном яичном белке. Применение ванилина маскирует разницу во вкусе изделий. Л. Т.

76736. **О пекарских порошках в кондитерском производстве. И к э м и я** （製菓用膨脹剤に就いて・池宮仰）製菓製パン， Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1955, **21**, № 9, 149—151 (япон.)

Научно-популярная статья. Описаны свойства, механизм действия и нормы добавления пекарских порошков. С. К.

76737. **Поточная линия производства мучных кондитерских изделий.**— (Streamlined cookie and cracker production.—), Food Manufacture, 1954, **29**, № 5, 175—181 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 41975. Ф. Г.

76738. **О производстве драже. М о р и с** (Remarques sur la fabrication des dragées. M a u r i c e), 9-e art franç., 1956, **3**, № 22, 6—8, 11 (франц.)

Краткое описание приготовления корпусов из миндаля, ядра лещинного ореха, фисташки, ядра арахиса, из ликера, шоколада и др., их обкатки в несколько приемов в дражеровочном котле, отбелки, окраски и глянцевки. Корпуса шоколадного драже приготовляют из сахара, обезжиренного какао и патоки. Полученное тесто пропускают через формующие вальцы. Б. К.

76739. **О летнем ассортименте кондитерских изделий. Б е р м а н** (Summer suggestions for manufacturing retailers. B e r m a n M a t t h e w), Confectioners J., 1955, **81**, № 962, 10—12 (англ.)

Рецепты и способы приготовления разных видов конфет, стойких в хранении, особенно летом. Рекомендуется изготовлять нарезной маршмеллоу с желатиной, конфеты с орехами типа грильяжа, конфеты сбивные с белком яйца (с орехами или цукатами) и конфеты с вафлями с шоколадной либо другой прослойкой. Ф. Г.

76740. **К вопросу хранения фруктово-ягодных кондитерских изделий при низких температурах. С о б о л е в а М. И.**, Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 120—134

Изучалось хранение пастилы резной клеевой, мармелада формовочного и пластового в течение 10 месяцев при непостоянном температурном режиме (от 30 до —35°) в холодильных камерах. Через каждые 30 дней определялись pH, кислотность, инвертный сахар, цвет, а также внешний вид, форма, состояние поверхности, вид в изломе, консистенция, вкус и запах изделий. Установлена возможность хранения изделий при —2° и —5° и относительной влажности 75—82%. В. Д.

76741. **Новая ускоренная технология производства яблочного формового мармелада (Краткое сообщение). Г р ю н е р В. С.**, Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 100—102

Описывается новый ускоренный способ изготовления яблочного формового мармелада с сокращенным процессом сушки. Это достигается получением мармеладного студня с низкой остаточной влажностью (29—30%), благодаря введению в мармеладную массу поверхностноактивных в-в в виде цитрата или лактата натрия (соли слабых к-т) в кол-ве 0,15—0,35%. Эти соли, разжижая мармеладную массу, позволяют легко уваривать ее до нужной конц-ии и ускорять тем самым подсушивание поверхности. Съем продукции с 1 $м^2$ производственной площади увеличился на 50%; производительность мармеладно-отливочной машины увеличилась на 40%. Производительность труда повысилась на 6,85%. В. Д.

76742. **Получение желеобразных кондитерских изделий из крыжовника. Г р ю н е р В. С., А ф а н а с ь е в а Н. В., Л ю б и м о в П. В.**, Сб. науч. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 103—119

Приводится агробиологич. и хим. характеристика некоторых сортов крыжовника, пюре из крыжовника и заготовок из пюре с сахаром. Приведены данные производственных испытаний по получению пюре из крыжовника и изготовление желеобразных кондитерских изделий. Пюре обладает хорошими желирующими свойствами и вполне удовлетворительными хим. показателями и сохраняет желирующие свойства свыше 1,5 лет. Крыжовниковое пюре по своим желирующим свойствам близко к абрикосовому, но обладает более высокой кислотностью. Оно пригодно для изготовления резной пастилы, зефира, пата, желейных конфетных масс и конфет с желеобразной структурой. В. Д.

76743. **Кристаллизация масла какао и других жиров. I. Адиабатический калориметр и его применение к термическому анализу масла какао. С т е й н е р** (The crystallization of cocoa butter and alternative fats. I.— An adiabatic calorimeter and its application to the thermal analysis of cocoa butter. S t e i n e r E. H.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 12, 777—790 (англ.)

Описан адиабатич. калориметр и его применение к изучению термич. характеристик и фазового состава жиров в пределах широкого температурного интервала. Кол-ва твердой и жидкой фаз в жире определяются по кривым удельной теплоты, что является удобным аналитическим критерием для жиров в данном температурном интервале. Скрытая теплота плавления определяется по кривой длиной вертикального отрезка между полученными линиями жидкости и твердого в-ва при т-ре, соответствующей точке пересечения отрезка с кривой количества тепла. При расчете тепла, требуемого для плавления масла какао при комнатной т-ре, удельную теплоту следует принимать 0,5 *кал/г*, а скрытую теплоту плавления 32 *кал/г*. М. А.

76744. **Улучшение качества какао-массы химическим путем. П а л и к** (Úprava jakosti kakaové hmoty chemickou cestou. P a l i k F r a n t i š e k), Listy cukrovarn, 1954, **70**, № 12, 272—276 (чеш.)

Высокая кислотность и большое кол-во вяжущих ду-

бильных в-в какао-массы зависят от недостаточной ферментации бобов какао, когда образующаяся в них CH_3COOH не успевает прореагировать с производными катехина и перевести их в нерастворимые (а потому безвкусные) соединения. Эти пороки можно в значительной мере устранить обработкой массы щелочью, применяя K_2CO_3, конц. NH_4OH, NH_4HCO_3; особенно хорошо действует K_2CO_3, связывающий летучие и нелетучие к-ты и снижающий общую кислотность иногда на 66,4%. Подщелачивание можно вести как сухим, так и мокрым путем; если после обработки получается щел. р-ция, ее доводят до слабокислой с помощью винной к-ты. Массу для какао рекомендуется обрабатывать K_2CO_3, для шоколада — NH_4OH или NH_4HCO_3, для молочного шоколада — только NH_4HCO_3. При этом цвет, вкус и запах массы значительно улучшаются. З. Б.

76745. **О коншировании и коншах. Мюллер** (Über Conchieren und Conchen. Müller A.), Fette und Seifen, 1955, 57, № 11, 964—966 (нем.)

Излагаются известные физ.-хим. изменения шоколадной массы в трех видах конширования; 1) сухого — с малым содержанием жира, в коншах (К) без тяжелых катков; 2) жидкого — в К с большой поверхностью для испарения летучих в-в и 3) растиранием в К с катками. Приведены схемы указанных типов коншей. В. Р.

76746. **Нерешенные проблемы при изготовлении пищевых веществ: шоколад. Липском** (Ungelöste Probleme bei der Herstellung von Nahrungsmitteln: Schokolade. Lipscomb A. G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, 56, № 10, 803—809 (нем.; рез. англ., франц., исп.); Chemistry and Industry, 1954, № 45, 1369—1376 (англ.)

В области изготовления и проблем качества шоколада рассматривают вопросы, связанные с выращиванием, ферментацией, сушкой и обжариванием какао-бобов, коншированием шоколада, определением степени измельчения и темперированием шоколадной массы. Приводятся результаты последних хим., а также физ.-хим. исследований и соображения автора. Аромат шоколада зависит прежде всего от вида какао-дерева, а потом уже от способов обработки какао-бобов. Начало образования аромата происходит в процессе ферментации в результате изменения полифенолов, пуриновых оснований (теобромина) и др. в-в. В свежих какао-бобах хроматографич. методом установлено наличие по крайней мере 11 полифенолов, в том числе —6 катехинов (главным образом — *l*-эпикатехинов), 3 антоцианов и 2 лейкоантоцианов. На развитие аромата влияет обжарка какао-бобов, причем происходит конденсация полифенолов, удаление уксусной к-ты и другие изменения. Хроматографич. методом установлено, что лейкоантоцианин после обжарки может быть обнаружен, а *l*-эпикатехин после обжарки исчезает. При коншировании происходит также абсорбция шоколадной массой кислорода воздуха. Описаны метод, прибор и результаты опытного изучения этого явления. Для определения степени измельчения следует знать кол-во (вес) нежировых частиц размером $>25\mu$. Описаны методы определения степени измельчения шоколада при помощи микроскопа, седиментации и механич. сепарации; приведены рисунки приборов. Разбираются условия изменения фаз какао-масла (γ, α, β_1 и β) во время темперирования, охлаждения и хранения шоколада. Рекомендуется в начале охлаждения отлитого шоколада держать в шкафу сравнительно высокую т-ру, чтобы воспрепятствовать образованию кристаллов неустойчивой β-фазы. Указаны работы по изучению рентгеноспектрографич. методом процесса темперирования. В. Р.

76747. **Аромат шоколада. Кох** (The flavor of chocolate. Koch J.), Manufact. Confectioner, 1954, 34, № 12, 17—18 (англ.)

Общие соображения о сохранении и развитии аромата в шоколаде в зависимости от различной обработки шоколадных масс, в частности, при применении ультразвуковых коншей, а также о сохранении аромата в зависимости от качества жиров, смешиваемых с маслом какао. В. М.

76748. **Шоколад для больных диабетом.**— (Schokolade für Diabetiker.—), Rev. internat. chocolat., 1954, 9, № 5, 142 (нем.)

Шоколад для диабетиков изготавливается из заменителей сахара, являющихся одновременно и наполнителем для получения массы соответствующей консистенции с добавлением сахарина. Заменителями сахара могут быть белковые препараты (пептон, гемоглобин, плазмон, мутаза, соматоза, тропон, эуказин); лучшими терапевтич. и вкусовым качествами обладают пептоны и эуказин. Рецептура: 60 *кг* какао-крупки, 40 *кг* пептона (или эуказина), 60 *г* ванилина, 50—100 *г* сахарина. Обработка смеси обычная с предохранением от перегревания пептона (эуказина), подвергающегося хим. изменениям и теряющего свою ценность при высокой т-ре. Л. Б.

76749. **Метод определения β-каротина в витаминизированном шоколаде. Бергер, Дитль** (Metoda oznaczania β-karotenu w czekoladzie witaminizowanej. Berger Stanisław, Dietl Barbara), Roczn. Państw. zakł. hig., 1955, 6, № 3, 181—184 (польск.; рез. русс., англ.)

Каротиноиды экстрагируют петр. эфиром на холоду из р-ра шоколада (1,5 *г* в 5 *мг* воды). С помощью колориметра или спектрофотометра определяют экстинкцию р-ра, сравнением с калибровочной кривой находят содержание каротиноидов. Для определения β-каротина его отделяют на хроматографич. колонке и определяют с помощью спектрофотометра. Предлагаемым методом открыто 97,3% β-каротина, добавленного к витаминизированному шоколаду. Длительность выполнения двух параллельных определений 90—120 мин. Я. Ш.

76750. **Новый и простой способ непрерывного получения молочных корпусов и «фуджей» (конфет типа «ирис»). Горфинкл** (A new and simple system for making cream centers and fudge continuously. Gorfinkle William I.), Manufact. Confectioner, 1955, 35, № 6, 95, 96, 98 (англ.)

Предлагается добавлять в конфетную массу желатин высшего качества (0,6—0,8%) и подвергать ее сбиванию. Полученную массу отливают в крахмал или в широкие формы пластом, который после остывания режется на отдельные конфеты (или корпуса). Приводится примерная рецептура и метод изготовления таких конфет. Указывается на возможность получения их непрерывным способом. В. Р.

76751. **Изменение процесса производства конфетных масс. Слейтер** (Applying food engineering at its best. Mars revolutionizes process. Slater Lloyd E.), Food Engng, 1953, 25, № 5, 57—60, 168, 170 (англ.)

Описаны отдельные узлы поточного произ-ва конфет (непрерывно действующие агрегаты формовки, охлаждения, глазирования и резки конфетных масс) и устройство для изготовления многослойных масс, а также автоматич. приборы для контроля и регулирования процессов производства. В. Н.

76752. **Новые методы производства халвы. Гэйнэ** (Noi metode de fabricare a halvalei. Găină Gh.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 1, 9—11 (рум.)

Предложена обязательная промывка семян и сушка их теплым воздухом до влажности 11% в горизонтальных (с некоторым уклоном) ротационных печах, из которых семена выходят с т-рой 120°. Измельчение семян производится в аппарате, подогретом паром, внутри которого вращается ось (100—120 об/мин), имеющая лопасти под углом 120°. Т-ра карамели (сахар 30%,

глюкоза 70%) держится 110—115°. От входа карамели в аппарат до ее выхода не должно пройти больше 15—20 мин. Окончательную операцию получения халвы предлагается проводить инжектором, с вращающейся головкой. А. М.

76753. Измерение вязкости и ее значение для промышленности. Клейнерт (Die Viskositätsmessung und ihre Bedeutung für die Industrie. Kleinert J.), Techn. Rundschau, 1954, **46**, № 24, 29—31 (нем.)

Приводятся данные измерения вязкости структурным вискозиметром «DRAGE» р-ров сахарозы различной конц-ии, масла какао, кокосового масла, бисквитного жира, смеси масла какао с кокосовым маслом или бисквитным жиром, какао массы и помадного кувертюра. Вязкость дается в абс. единицах — *динах/см²* и *спуазах*. Начало см. РЖХим, 1956, 15097. М. А.

76754. Определение наличия молока в некоторых кондитерских изделиях хроматографическим методом. Подразкий, Панхаткова (Chromatografický důkaz přídavku mléka v některých pekařských a cukrářských výrobcích. Podrazký Vladimir, Panchátková Pavla), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 1, 21—24 (чеш.)

Наличие молока в кондитерских изделиях устанавливали по содержанию в них лактозы (Л). Последнюю определяли методом хроматографии на бумаге (на ватмане № 4) с применением в качестве р-рителя (в оригинале проявитель) смеси *н*-бутанола, уксусной к-ты и воды в соотношении 4 : 1 : 5. Проявителем служил р-р кислого щавелевокислого анилина (сп. р-р 1,86 *г* анилина в 100 *мл* C_2H_5OH и 0,2 н. р-р щавелевой к-ты смешивают в соотношении 1 : 1). При определении Л методом круговой хроматографии р-рителем служила смесь *н*-бутанола, ацетона и воды в соотношении 2 : 7 : 1. Хорошие результаты получены, в частности, при анализе печенья, при применении смеси амилового и изопропилового спиртов, метилэтилкетона, воды в соотношении 3 : 1 : 8 : 1. Л определяли в нескольких пробах печенья, в мороженом и кремах. Приведенный метод пригоден для качеств. определения Л. Е. Ш.

76755. Новейшее развитие кондитерского производства в Нидерландах. Брадфорд (Modern developments in confectionery production in the Netherlands. Bradford Enid A. M.), Brit. Packer, 1956, **18**, № 2, 98—100 (англ.)

Описана крупная голландская кондитерская ф-ка Феркада и Заандам и способы произ-ва бисквита, шоколада и национальных мучных изделий (медовых хлебцев и баски — выпеченных дрожжевых хлебцев из муки, молока, сахара и яиц, разрезанных на ломтики и вновь подсушенных). Л. Т.

76756. Новая фабрика фирмы «Huntley and Palmer».— (Huntley and Palmers' new factory.—), Food, 1956, **25**, № 293, 50—54 (англ.)

Описана бисквитная ф-ка в Ливерпуле, оборудованная четырьмя механизированными линиями, производительностью 225 *т* в неделю. Статья иллюстрирована фотоснимками. Л. Т.

76757. Использование лесных плодов, грибов и ягод в отечественной пищевой промышленности. Мрожевский (Użytkowanie płodów runa leśnego w krajowym przemyśle spozywczym. Mrożewski Stefan), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 12, 513—515 (польск.)

Обзор важнейших достижений в области использования лесных плодов, грибов и ягод в польской пищевой пром-сти. Вкратце описаны значение, развитие и организация этой отрасли пром-сти, а также направления важнейших исследовательских работ. Библ. 12 назв. Я. Ш.

76758. Влияние влаги и высокой температуры на стенки клеток в растительных тканях. Стерлинг (Effect of moisture and high temperature on cell walls in plant tissues. Sterling Clarence), Food Res., 1955, **20**, № 5, 474—479 (англ.)

Изучено влияние варки на стенки клеток тканей моркови, картофеля и яблок. После варки в различных условиях образцы микроскопировали. При варке в течение ⩽ 1 часа клеточные стенки не повреждались. Во всех случаях изменения, происходившие в тканях, ограничивались отделением неповрежденных клеток. Г. Н.

76759. Созревание абрикосов сорта канино в естественных условиях и дозревание плодов в холодильных камерах; технологическое сортоиспытание абрикосов в Марокко в сезон 1954 года. Эрсю, Свинцова (Evolution des abricots canino au verger et en chambres froides, aptitude de ces fruits à la préparation de conserves appertisées durant la campagne 1954 au Maroc. D'Ersu Ph., Swinzow H., m-me), Fruits, 1955, **10**, № 10, 469—481 (франц.)

Для изучения физ.-хим. изменений, которым подвергаются абрикосы при дозревании и хранении, определяли легкость отделения плодов от ветки, жесткость плодов на прокол, цветность плодов, трудность отделения косточки, pH сока, содержание растворимых сухих в-в, общую кислотность сока, содержание сахарозы, редуцирующих в-в, аскорбиновой к-ты; проводили органолептич. оценку плодов. Плоды снимали с дерева недозрелыми и в технич. стадии зрелости, хранили при 0, 5, 10°, после чего заливали горячей водой, пастеризовали и подвергали дегустации. Показано, что при хранении недозрелые абрикосы теряют в весе больше, чем в стадии технич. зрелости. При хранении плодов кислотность, содержание сахарозы, аскорбиновой к-ты и жесткость уменьшается. Возрастает содержание редуцирующих в-в, улучшается цветность. При сортоиспытании плодов наибольшее значение имеют следующие показатели: цветность, проба на прокол, содержание растворимых сухих в-в, кислотность, содержание редуцирующих сахаров, отношение редуцирующие сахара/к-та. При 10° плоды возможно хранить не более одной недели, при 5° 1—3 недели. Плоды, хранившиеся при 0°, рекомендуется перед консервированием выдерживать при ~20°. Качество консервов, изготовленных из плодов технич. стадии зрелости, значительно выше, чем из недозрелых плодов, подвергнутых дозреванию в холодильных камерах. Т. С.

76760. Хранение в инертной атмосфере. Пфлаг, Дьюи (Controlled-atmosphere storage. Pflug I. J., Dewey D. H.), Agric. Engng, 1955, **36**, № 3, 171—172 (англ.)

Описан метод хранения фруктов и овощей в рефрижераторе в инертной атмосфере. Путем понижения содержания O_2 и повышения содержания CO_2 в камере холодильника достигается заметное уменьшение интенсивности дыхания фруктов и овощей, вследствие чего удлиняется время их хранения. М. Л.

76761. Факторы, влияющие на количество плесени в малине. Стейнкраус, Копленд, Педерсон (Factors influencing the mold count of raspberries. Steinkraus Keith H., Copeland Janet M., Pederson Carl S.), Food Technol., 1955, **9**, № 3, 124—125 (англ.)

Показано, что продолжительность и т-ра хранения ягод с момента сбора до переработки влияет на количество плесени в ягодах малины. Ягоды, собранные в период дождей, сильнее заражены плесенью. Мойка и сортировка ягод мало снижает количество в них плесени. Т. С.

76762. Влияние заболевания паршой на сохраняемость яблок. Джафаров А. Ф., Сб. науч. работ. Всес. заоч. ин-та сов. торговли, 1956, № 1, 51—72

Изучено влияние повреждения плодов паршой (П) на сохраняемость позднезимних сортов яблок (ренет бумажный, сарсинап и др.), хранившихся с октября по

март — май месяцы в плодохранилище заземленного типа при среднегодовой т-ре 1—1,5° и относительной влажности воздуха 89—90%. Опыты проводили в течение двух сезонов. Показано, что поражение П увеличивает интенсивность дыхания плодов при хранении, резко увеличивает активность инвертазы и пероксидазы. Через 3—4 месяца хранения наступает изменение хим. состава плодов. В зависимости от степени поражения П яблоки теряли влагу при хранении в 3—7 раз больше, чем контрольные; содержание к-ты уменьшилось на 43—57,2% (в 2 раза больше, чем в контрольных образцах). Поражение П увеличивает потерю сахаров и витамина С в плодах и не влияет на изменение величины pH. За 6 месяцев хранения в среднем потери в весе здоровых плодов составили 3,1% и пораженных П 8,6%. Плоды, значительно пораженные П, хранить дольше 3—4 месяцев нецелесообразно; при слабом поражении (1—4 пятна) яблоки можно хранить на 2—3 месяца дольше. Т. С.

76763. **Связь между цветом и влажностью желтой сладкой кукурузы. Льюкенс, Мак-Кензи, Кансман** (Color-moisture relations of yellow sweet corn. Lukens H. C., MacKenzie R. P., Kunsman C. H.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1954, **37**, № 2, 489—499 (англ.)

Изучалась зависимость цвета желтой сладкой кукурузы (К) от влажности — одного из критериев ее зрелости. Початки, замороженные с наружной оболочкой в течение 15 мин., исследовались через 5 час. С помощью фотоэлектрич. фотометра получены кривые, показывающие отражение световых лучей разной длины волны в процентах по отношению к отражению света от стандартного окрашенного стекла. На основании полученных кривых вычислены данные, характеризующие цвет, яркость. Затем зерна отделялись от початков и в них определялась влажность высушиванием в вакуум-сушилке. Дальнейшее усовершенствование фотометра позволило получить линейную зависимость преобладающей длины волны, выраженной в показателях шкалы цветности, от влажности кукурузы. Сконструированная опытная модель фотоэлектрич. фотометра может использоваться для автоматич. сортировки початков по степени зрелости. А. К.

76764. **Влияние жесткости воды на набухание сушеных плодов и овощей. Симпсон, Чжан, Аппел, Болман** (Effect of water hardness in reconstituting dehydrated fruits and vegetables. Simpson Jean I., Chang Irene C. L., Appel Evelyn C., Bollman Marion C.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 613—615 (англ.)

Сушеный картофель, лук, зеленые бобы, сахарную кукурузу и яблоки подвергали набуханию в воде, жесткость которой повышена добавлением различных кол-в хлористых, углекислых и сернокислых солей магния и кальция, и в дистилл. воде. $CaCl_2$ и $CaSO_4$ вызывали уменьшение поглощения воды всеми изучаемыми продуктами. Влияние $MgSO_4$ и $MgCl_2$ менее ясно выражено, они снижали поглощение воды картофелем и зелеными бобами; присутствие $MgSO_4$ повышало поглощение воды яблоками и очень мало влияло на набухание лука. Наименее закономерным было влияние $Ca(HCO_3)_2$. Добавление солей не оказывало большого влияния на набухание сахарной кукурузы и ее структуру после набухания. Г. Н.

76765. **Производство обжаренных в горячем жире ломтиков овощей. Келли, Баум** (Preparation of tasty vegetable products by deep-fat frying. Kelley Edward G., Baum Reba R.), Food Technol., 1955, **9**, № 8, 388—392 (англ.)

Опыты обжарки в горячем жире овощей (моркови, свеклы и пастернака), нарезанных тонкими ломтиками и приправленных пряностями, дали положительные результаты. Полученный продукт аналогичен жареному картофелю ломтиками. Обжарка погружением в жир зеленого горошка и лимской фасоли дала продукт, напоминающий орехи. В зависимости от вида овощей, обжарку производят при 135—149° в течение 3—10 мин. Конечная влажность продукта 1,8—3,9%. Обжаренные в жире ломтики овощей отличаются высокой питательностью и сохраняются в течение 6—12 месяцев. Т. С.

76766. **Исследования по приправам из зеленых маслин. XI. Применение чистых культур молочнокислых бактерий. Барболья-и-Алькала, Гомес-Неррера, Искьердо-Тамайо** (Estudio sobre el aderezo de aceitunas verdes. XI. Empleo de cultivos puros de lactobacilos. Borbolla J. Alcalá J. M. R. de la, Gómez Herrec C., Izquerdo Tamago A.), An. Real. Soc. española fis. y quim. Ser B., 1954, **50**, № 5, 497—504 (исп.; рез. англ.)

Для получения при засоле зеленых маслин хорошо сбраживаемого рассола начальная конц-ия NaCl не должна быть высокой ($\sim 7\%$), конц-ия органич. солей 0,090—0,190 н., желательна добавка 2% глюкозы или сахарозы. Добавка чистой культуры молочнокислых бактерий способствует более быстрому развитию кислотности, улучшает сохранность рассола (препятствует изменению цвета, повышению pH и потемнению из-за быстрого развития дрожжей). В сочетании с органич. сбраживаемыми в-вами добавка чистой культуры вызывает новое брожение и дает возможность исправить рассолы, хранившиеся в течение года и отчасти испорченные. Г. В.

76767. **Взгляды на технологию производства томатопродуктов. Барре** (Aspects technologiques de la production des tomates. Barret A.), Ann. nutr. et aliment., 1955, **9**, № 5—6, 217—219, discuss. 219—220 (франц.)

Доклад о произ-ве томатопродуктов во Франции и Северной Африке; приводятся данные о размерах произ-ва, о содержании в томатах кожицы (3,6—3,7%), семян (10—11%) и мякоти (82—83%), о хим. составе томатов, содержании витаминов и о влиянии некоторых технологич. процессов на потери витаминов ($\leqslant$ 15—20%). В обсуждении доклада отмечаются вопросы, связанные с бактериальными заболеваниями томатов, с содержанием каротина и аскорбиновой к-ты в томатах и с трудностями селекционной работы. В. Г.

76768. **Применение электричества в консервировании. Бычваров** (Консервиране с електричество. Бъчваров Н.), Наука и техника младежта, 1954, № 4, 5, 37—38 (болг.)

Популярное изложение применения токов высокой частоты для стерилизации плодоовощных консервов. Б. Б.

76769. **Уменьшение количества отходов и увеличение выхода продукции на консервном заводе по переработке ананасов в Кении.—** (Kenya pineapple cannery cuts down waste and raises output.—), Food Manufacture, 1954, **29**, № 12, 469—471 (англ.)

Описывается технология произ-ва консервов из ананасов. Особенностью процесса является увеличение использования мякоти ананасов с 23 до 47%. После снятия кожицы и выемки сердцевины, что делается машинным способом, остатки мякоти из отходов отделяют вручную и консервируют отдельно. Остальная часть отходов поступает в протирочную машину, соединенную с экстрактором для произ-ва соковых экстрактов. Получающиеся выжимки идут на корм скоту. С. Л.

76770. **Аскорбиновая кислота в консервах, изготовленных из плодов манго вместе с другими фруктами. Сиддаппа, Бхатия** (Ascorbic acid in mangoes canned with other fruits. Siddappa G. S., Bhatia B. S.), Indian J. Hortic., 1955, **12**, № 3, 129—136 (англ.)

Приведены данные о содержании аскорбиновой к-ты (I) и о ее сохраняемости при хранении фруктовых салатов, приготовленных из плодов манго в различных комбинациях с другими фруктами: бананами, ананасами, апельсинами, плодами хлебного дерева, а также с ананасным соком и с добавлением или без добавления лимонной к-ты в сахарный сироп, применяемый для заливки. Опыты проводились с плодами четырех различных сортов манго. Найдено, что при хранении в течение 63—67 недель при 24—30° общее содержание I в салатах составляло от 5,8 до 21,9 *мг%*, причем кол-во усвояемой формы I в большинстве случаев находится в пределах 70—90% от общего содержания I. Наиболее высоким содержанием I отличались салаты, изготовленные из плодов манго сортов *Badami* и *Bangalora*. Добавление возрастающих кол-в лимонной к-ты к сиропу от 0 до 1,2% не оказывает заметного влияния на содержание усвояемой формы I. Приводится краткое описание техники определения содержания закисного железа и редуктонов наряду с общим кол-вом I и ее усвояемой формой. Отмечается, что непрямое определение закисного железа может служить в качестве показателя коррозии консервной тары. В. Г.

76771. Перемещение воды и сахаров в консервированных плодах. Росс (The translocation of sugars and water in canned fruits. Ross E.), Food Technol., 1955, **9**, № 1, 18—22 (англ.)

Исследовалось влияние пяти типов заливочного сиропа (с различным содержанием сахарозы, глюкозы и др.) при 3-месячном хранении фруктовых компотов из 6 видов плодов на изменения веса плодов и плотности сиропа. Эти изменения обусловливаются диффузионными свойствами сахаров и объясняются их перемещением из заливки в плоды и воды из плодов в заливку. Перемещение воды прекращается при достижении изоосмотич. условий в плодах и сиропе; проникновение сахаров в плоды не прекращается вследствие разности конц-ий. Установлено, что плотность сиропа при хранении компотов практически не зависит от типа заливочного сиропа, а увеличения веса плодов зависят от вида плодов и типа заливочного сиропа. Сироп с относительно высоким содержанием высокомолекулярных сахаров показал меньшую степень перехода сахаров в плоды и более интенсивное перемещение воды в сироп. Г. П.

76772. Сообщение об опытах по изготовлению варенья из померанцев в технологической лаборатории Института колониальных фруктов и овощей в Марокко (Эн-Себаа). Патрон (Compte-rendu des essais de fabrication de confitures d'orange amère (Bigarade) au Laboratoire de technologie de l'Institut des fruits et agrumes coloniaux du Maroc (Ain-Sebaa). Patron A.), Fruits et prim. Afrique Nord, 1955, **25**, № 270, 313—315 (франц.)

Описываются рецептуры и способы приготовления варенья из померанцев и апельсинов, аналогичного английскому апельсиновому мармеладу. Выполнено 8 испытаний в комбинации померанцевой пульпы с сахаром в различном соотношении с добавлением отходов, получаемых при изготовлении соков из различных цитрусовых. Приводятся данные органолептич. испытаний. Б. К.

76773. Мероприятия для улучшения качества зеленого горошка при производстве консервов. Хейнце (Maßnahmen zur Qualitätsverbesserung von grünen Erbsen bei der Konservenherstellung. Heintze K.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, **41**, № 10, 199—201 (нем.)

Исследовалось ухудшение качества зеленого горошка в зависимости от условий и продолжительности хранения и при последующем бланшировании, для чего определялась его кислотность и потери в содержании сахара и витамина С. Описаны опыты по сохранению цвета зеленого горошка в зависимости от состава и щелочности воды, применяемой для бланширования, а также воды, используемой при приготовлении р-ра для заливки горошка и по выяснению условий, препятствующих помутнению заливочной жидкости в консервах. Для улучшения качества консервов из зеленого горошка рекомендуется перерабатывать по возможности наиболее свежее сырье; горошек в стручках при охлаждении можно хранить ⩽2 дней; лущеный горошек должен храниться в ледяной воде или в мелкодробленном льду. Для лучшего сохранения цвета и вкуса следует применять замачивание зеленого горошка в 2%-ном р-ре соды в течение 30—60 мин. с последующим бланшированием в течение 3 мин. в водопроводной воде с добавлением 0,5 или 1 *г* CaO на 1 *л*. Для приготовления заливки рекомендуется применять водопроводную воду с содержанием CaO от 100 до 150 *мг/л* с добавлением 1% сахара и 1% поваренной соли. Кол-во CaO, необходимое для осаждения карбонатной жесткости в водопроводной воде, нужно определять отдельно и прибавлять к ранее указанному кол-ву; подщелоченная заливочная жидкость должна перед применением осаждаться в течение одного дня. Рекомендуется также применять стерилизацию в течение более короткого времени, но при более высокой т-ре, а также употреблять для консервирования сорта горошка, наиболее богатые хлорофиллом: «Зальцмюндерский зеленый» или «Зальцмюндерский ранний» и применять лакированные банки. В. Г.

76774. Разработка стандартного образца замороженного зеленого горошка для оценки изменения вкуса при хранении. Уорд, Богс (Development of a frozen pea reference standard for taste tests involving storage. Ward Alice Collings, Boggs Mildred M.), Food Technol., 1956, **10**, № 3, 117—119 (англ.)

Исследовались условия замораживания, упаковки и хранения зеленого горошка, при которых в нем сохраняются после одного года хранения вкусовые качества свежесобранного горошка, для выработки стандартного образца для дегустаций, определяющих изменение вкуса продукта при его хранении. Применена стандартная схема подготовки горошка и его замораживания: бланширование паром — 60 сек. (контроль — отрицательная проба на пероксидазу и каталазу), охлаждение 2 мин.; замораживание в потоке воздуха, охлажденного до —23°. Упаковку производили в жестяные банки с герметич. закаткой на воздухе и в атмосфере N_2. Образцы хранили при —23, —34 и —51° в течение 4, 8, 10 и 13 месяцев. После дегустации рекомендованы в качестве контрольных образцы зеленого горошка, герметич. упакованные на воздухе, замороженные после стандартной обработки и хранившиеся при —34° и ниже не более 13 месяцев. А. Е.

76775. Качество замороженных персиков и нектаринов некоторых сортов. Демари, Калпеппер, Хейвис (Quality of some varieties of frozen peaches and nectarines. Demaree Kenneth D., Culpepper Charles W., Havis Leon), Food Packer, 1955, **36**, № 9, 28, 39—40 (англ.)

Произведена сравнительная оценка пригодности для хранения замороженных персиков и нектаринов различных сортов, выращенных в Мерилэндо в 1949, 1950 и 1951 гг. Плоды были собраны оптимально спелыми, заморожены с добавлением 1 ч. сахара на 4 ч. плодов и 1 ч. аскорбиновой к-ты на 1000 ч. плодов и расфасованы в небольшие картонные пакеты. После хранения при —17,8° в течение 5,5 месяца имели превосходное качество персики: Stevenson Cling, July Elberta, Raritan Rose, Kalhaven, Fredberta, Ranger, Vedette, Prairie Schooner, Herbhale, Rio-Oso-Gem, Short, Late Rose; хорошее — Salberta, Romance, Southland, Wild Rose, Ozark, Ttriogem, Prairie Rambler, Sandhill № 1, Elberta; удовлетворительное — Sullivan Elberta, White Hale, Golden

Beauty, Loring, Prairie Daybreak, Autumn, G. H. Hale, Newday; плохое — Ambergem и Cherryred. Нектарины Rubired имели хорошее качество, Peacharina — удовлетворительное и Gower — плохое. Г. Н.

76776. Значение образцового культивирования плодовых и ягодных растений для качества фруктово-ягодных соков. Хейнрикс (Die Bedeutung beispielhafter Beerenobstanpflanzungen für den Betriebserfolg der Süßmosterei. Heinrichs Peter), Flüssiges Obst, 1956, 23, № 3, 18—20 (нем.)

76777. Фундаментальное изучение производства сока цитрусового плода натсумикана (VIII). Использование отходов при производстве сока (1). Номура, Найто (夏蜜柑果汁製造に關する基礎的研究.(第 8 報). 果汁製造殘渣の利用について.(其の 1). イオン交換樹脂を 利用してのペクチンの製造. 野村男次. 內藤信隆), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, **31**, № 7, 275—279 (япон.; рез. англ.)

Проведен опыт изготовления пектина из кожицы натсумикана после получения сока с применением ионообменников. Пектин экстрагируют из кожицы 0,1%-ной HCl, осаждают из экстракта 0,02%-ным р-ром $CuCl_2$ и отфильтровывают через тканевый фильтр. Полученную Cu-соль пектина (1000 *г*) растворяют при добавлении HCl (4 *мл*) и пропускают через ионообменные смолы (катиониты и аниониты). Р-р пектина после обработки не содержит ионов Cu, бесцветен и не имеет горького и кислого привкусов, его желирующая способность 5—6. Сухой пектин, изготовленный из этого р-ра, обладает очень высокой желирующей способностью (> 110) и по качеству выше пектиновых препаратов из цитрусовых плодов, изготовленных другими способами. Часть VII, см. РЖХим, 1956, 73546. В. Г.

76778. Влияние количества мякоти на химические и физические свойства цитрусовых соков и концентратов. Рауз, Аткинс, Хаггарт (Effect of pulp quantity on chemical and physical properties of citrus juices and concentrates. Rouse A. H., Atkins C. D., Huggart R. L.), Food Technol., 1954, 8, № 10, 431—435 (англ.)

Изучались концентраты из ананасов, апельсинов, грейпфрутов; хим. и физ. данные определялись до концентрирования, после обработки и после выдержки при 27° в течение 24 час. Содержание мякоти было от 2 до 26%. Определялось ее влияние на кол-во не растворимых в воде сухих в-в, на активность пектинэстеразы и на пектиновые в-ва. И. Б.

76779. Клюквенный экстракт. Битнер (Ekstrakt żurawinowy. Bitner J.), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 1, 28—29 (польск.)

Описана технология получения клюквенного экстракта. Размельченные ягоды подвергают спиртовому брожению при 30—35°, сок отжимают и уваривают в вакуум-аппарате при т-ре < 60° до уд. в. 1,28—1,32. Экстракт имеет кислотность в пересчете на лимонную к-ту 25—32%, содержание растворимых в-в 61%, содержание сухих в-в 64%, витамина С 30—50 *мг*%. 1 *г* экстракта соответствует 65—70 *г* свежих ягод. Я. Ш.

76780. Изготовление сухих фруктовых и овощных соков пульверизацией. Гарсильян, Госальвес (L'essiccamento dei succhie di frutta e d'ortaggi mediante atomizzazione. Garcillan A., Gozalvez F.), Ind. conserve, 1955, **30**, № 3, 187—188 (итал.)

Краткое описание методов с анализом стоимости готовой продукции. А. М.

76781. Факторы, влияющие на образование осадка в томатном соке. Робинсон, Кимбалл, Рансфорд, Мойер, Ханд (Factors influencing the degree of settling in tomato juice. Robinson W. B., Kimball Lillian B., Ransford J. R., Moyer J. C., Hand D. B.), Food Technol., 1956, **10**, № 2, 109—112 (англ.)

Различия в условиях произ-ва приводят к значительным колебаниям в степени образования осадка в томатном соке. Проведенным исследованием установлена обратная зависимость величины осадка плотных частиц сока от его вязкости. Степень образования осадка определяется кол-вом нерастворимых частиц в суспензии. Гомогенизация снижает осаждаемость частиц, уменьшая их величину. Кол-во пектина не оказывает большого влияния на образование осадка. А. Е.

76782. Развитие техники десульфитации и производства ароматизированных соков. Фланзи, Андре (L'évolution des techniques de désulfitation et l'élaboration des jus aromatisés. Flanzy M., André P.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **41**, № 17, 738—740 (франц.)

Излагаются основы существующих методов десульфитации соков. Разработан способ непрерывной десульфитации соков с помощью аппарата, состоящего из двух концентрич. труб, сборника и конденсатора. Внутренняя труба оборудована плоскими тарелками, через которые проходят пары SO_2 и H_2O по пути в конденсатор. SO_2 отсасывается, а конденсат стекает по внутренней поверхности внешней трубы в сборник, куда одновременно стекает сок из тарелок внутренней трубы. Десульфитированный сок из сборника поступает на розлив в бутылки, который осуществляется под разрежением. Давление в аппарате 45 *см* рт. ст., т-ра кипения сока 80°, т-ра сока при розливе 70°. Содержание общего SO_2 в соке снижается с 800—1000 *мг/л* до 12—45 *мг/л*, причем отмечено, что содержание остаточного SO_2 возрастает со снижением кислотности сока. Экспериментально установлено, что наилучшего качества сок получается из невполне созревшего винограда. Для улучшения аромати. свойств сока рекомендуется примешивать к основному соку незначительное кол-во постороннего высокоароматного сока, избегая добавления синтетич. ароматич. соединений. Г. О.

76783. Значение предварительного испытания на присутствие бактерий типа *Coli* в применении к апельсинному соку. Уолфорд (Significance of the presumptive coliform test as applied to orange juice. Wolford E. R.), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 6, 353—354 (англ.)

Предварительное испытание замороженного апельсинного сока на присутствие бактерий типа *Coli*, основанное на сбраживании спец. лактозного бульона, зараженного испытуемым продуктом, и на образовании при этом газа, часто дает неправильные положительные результаты, которые не подтверждаются при полном микробиологич. исследовании. Образование газа вызывают другие микроорганизмы, сбраживающие сахара апельсинного сока. Опыты параллельного заражения продажным, не подвергавшимся тепловой обработке, конц. замороженным апельсинным соком после разведения и нейтр-ции NaOH до pH 6,0 пробирок со стандартным лактозным бульоном и с питательным бульоном, не содержащим сбраживаемого сахара, показали, что газ образуется в обеих средах. Полное исследование микрофлоры газообразующих пробирок подтвердило наличие бактерий типа *Coli* не во всех пробирках. Кол-во неправильных положительных результатов предварительного испытания доходило до 77%. А. К.

76784. Определение кислотности некоторых естественных соков кондуктометрическим способом. Выч алковская (Kwasowość stechiometryczna niektórych soków naturalnych miareczkowana konduktometrycznie. Wyczałkowska W.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 1, 25—28 (польск.; рез. русс., англ.)

Проверка возможности применения кондуктометрич. метода для определения кислотности жидкостей в тех

случаях, когда титрование в присутствии индикатора не дает удовлетворительных результатов (при титровании сильно окрашенных р-ров или при низкой конц-ии слабых к-т в присутствии CO_2). Описан прибор и методика определения (титрование LiOH). Приведены результаты определения кислотности сока картофеля, свеклы, моркови и томата. Во всех случаях оказалось возможным точно определить момент нейтр-ции. Полученные результаты позволяют считать, что кондуктометрич. метод может быть с успехом применен для определения титруемой кислотности естественных соков в тех случаях, когда прямое титрование невозможно или затруднено. Отмечена слабая буферность томатного сока и сильная буферность остальных соков. Л. Ш.

76785. Открытие и количественное определение бензойной кислоты в фруктовых соках, мармеладе, кондитерских изделиях и аналогичных продуктах. Порретта (Riconoscimento e determinazione quantitativa dell'acido benzoico nei succhi di frutta, marmellate, confetture e prodotti analoghi. Porretta Antonino), Ind. conserve, 1954, **29**, № 4, 281—283 (итал.; рез. англ.)

Для открытия бензойной к-ты (**I**) и ее производных пищевые продукты извлекают щел. р-ром (2—3 *мл* 2 н. NaOH в 25—30 *мл* воды), выпаривают на водяной бане досуха, извлекают 80° спиртом +0,2 *мл* конц. HCl и фильтруют. Фильтрат наносят на бумагу Ватман № 1 и хроматографируют. Р-ритель смесь: ацетон — бутиловый спирт — 1 н. NH_4OH + 1 н. $(NH_4)_2CO_3$ (20 : 15 : 20). Через 16 час. хроматограмму нагревают 5 мин. при 150° и наблюдают в УФ-свете — отчетливо видно пятно салициловой к-ты. Проявляют р-ром 5 ч. 0,1%-ного спирт. метилового красного +10 ч. фосфатного буфера pH 7. Наблюдают пятна **I** и ее производных. Для колич. определения **I** щел. экстракт пищевого продукта, содержащий ~ 0,3—0,8 *мг* **I** выпаривают на водяной бане досуха, прибавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4, содержащей 10% $NaNO_3$ и нитруют на кипящей водяной бане 30 мин. Охлаждают, прибавляют 2 *мл* воды, 2 *мл* 3%-ного р-ра сульфата гидроксиламина и 10 *мл* NH_4OH (1 : 1). Хорошо перемешивают и нагревают на водяной бане до 65° в течение 3 мин. Охлаждают и фотоколориметрируют при 510 *мμ*. Содержание **I** находят по калибровочной кривой, построенной по чистой **I**. Средняя погрешность < 3%. В присутствии производных **I**, мешающих определению, выделяют **I**, как указано при ее открытии, вымывают **I** из хроматограммы 95° спиртом, выпаривают досуха и определяют **I**. Б. А.

76786. Быстрый метод определения содержания сухих веществ в томатах. Ахмед Фахми Мабрук, Абдель Азиз Хуссейн, Хуссейн Ареф (A rapid method for the determination of total solids in tomatoes. Ahmed Fahmy Mabrouk, Abdel Aziz Hussein, Hussein Aref), J. Sci. Food. and Agric., 1956, **7**, № 4, 257—261 (англ.)

Проверена применимость ур-ния Крюсса, выведенного им для определения содержания сухих в-в в калифорнийских томатах, к определению сухих в-в в томатах, произрастающих в Египте. В 101 образце сырой томатной пульпы содержание сухих в-в определялось высушиванием в вакууме при 70° и с помощью рефрактометра с последующим вычислением по ф-ле Крюсса. На основании полученных данных выведена уточненная ф-ла для вычисления содержания сухих в-в в египетских томатах: $X = 522{,}60 \cdot n_D - 695{,}26$. Отмечается, что расхождение в результатах, получаемых при вычислении по этому ур-нию и по ур-нию Крюсса, зависит от различия в соотношении растворимых и нерастворимых веществ в калифорнийских и египетских томатах. В. Г.

76787. Влияние ионов кальция на стойкость молока. Шмидтова (Wpływ jonów wapnia na trwałość mleka. Schmidtowa Lidia), Przegl. mleczarski, 1955, **3**, № 4, 21—22 (польск.)

Дается описание порока молока, известного под названием «Утрехтской аномалии», обусловленное слишком высоким содержанием в молоке свободных ионов Ca. Высказывается предположение, что свертывание молока во время грозы может объясняться ионизацией связей Ca. В. Н.

76788. Основные положения современных процессов производства стерилизованного молока. Бешоле, Брей, Карвалло, Жатон, Лансело, Мокко, Бянь (Méthodes générales des procédés modernes de préparation du lait stérilisé. Becholey, Breil, Carvallo, Jaton, Lancelot, Mocquot, Pien), Ann. nutr. et aliment., 1955, **9**, № 2, C 11—C29 (франц.)

Обзорная статья по вопросам подготовки молока, гомогенизации разными способами, пастеризации при высоких т-рах, стерилизации в автоклавах непрерывного действия, а также моментальной стерилизации непрерывным способом путем прямой конденсации пара. Даны схемы процессов. А. Т.

76789. Стерилизация молока горячим воздухом. Спорл (Sterilizing milk by hot air. Sporle Charles H.), Food., 1955, **24**, № 286, 232—233 (англ.)

Описан новый способ стерилизации молока, применяющийся в Швеции. Консервные банки емк. 310 и 400 *г* предварительно стерилизуются паром, затем наполняются гомогенизированным, подогретым до 72° молоком и закатываются. Применяются крышки с резиновой кольцевой прокладкой. Банки орошаются горячей водой при 80° и поступают в трехсекционный стерилизатор емк. на 800 банок, где они при непрерывном движении стерилизуются горячим сухим воздухом при 145°, движущимся со скоростью 10 *м/сек*. Т-ра воздуха регулируется автоматически. Т-ра продукта при входе в аппарат 70°, при выходе 123°, время стерилизации 15 мин., производительность установки 3200 банок в час. Из стерилизатора банки поступают на охлаждение водой до 30° в течение 10 мин. После обработки молоко полностью стерильно, не имеет привкуса кипячения и сохраняет нормальный цвет. Способ успешно применен для стерилизации сливок жирностью 40 и 15%. Эксплуатационные расходы при стерилизации молока этим методом очень низки. В. С.

76790. Термоустойчивые бактерии в молоке. Ийенгар, Джаяшанкар, Ия (Thermoduric bacteria in milk. Iyengar M. K., Krishna, Jayashankar S. R., Iya K. K.), Proc. Soc. Biol. Chemists (India), 1954, **12**, 36 (англ.)

Приведены результаты изучения термоустойчивых бактерий, выдерживающих 63° в течение 0,5 часа, в 1200 образцах молока. А. П.

76791. Бактерии, выдерживающие пастеризацию, и их влияние на качество рыночного молока. Свартлинг (Postöröintia kestävät bakteerit ja niiden vaikutus kulutusmaidon laatuun. Swartling Per), Karjantuote, 1954, **37**, № 6, 165—169 (фин.)

Приведены результаты опытов по кратковременной пастеризации и последующему хранению рыночного молока. М. Т.

76792. Приготовление шоколадного молочного напитка. Гибсон (Manufacturing chocolats flavoured dairy drink. Gibson D. L.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, **34**, № 2, 60 (англ.)

Описаны способ и спец. установка для приготовления напитка из молока, какао-порошка и сахара. Смешивание происходит при помощи насоса, который одновременно засасывает из чана нагретое до 71° молоко, а из воронки какао-порошок с сахаром или без него; в последнем случае сахар добавляется в молоко. Циркуляция продолжается до израсходования рецептурного кол-ва

какао и сахара. Приготовленный напиток пастеризуется и охлаждается. В. Р.

76793. Редуктазная проба. Часть 1. Чарлетт (The methylene blue reduction test. I. Charlett S. M.), Dairy Inds, 1955, **20**, № 7, 576—579 (англ.)

Обзор литературы по вопросу изучения редуцирующей способности молока с применением метиленового синего и других красящих в-в. Библ. 102 назв. Л. К.

76794. Определение жира в молоке. Войнов (Определение процента млечна мазнина на млякото. Войнов Димитър Г.), Животновъдство и вет. дело, 1955, **9**, № 3, 35—38 (болг.)

Описаны отбор проб, их подготовка и определение жира в молоке по методам Гербера и Димова. По методу Димова, вместо H_2SO_4 и амилового спирта, применяют следующий реактив: 40 *г* NaCl и 80 *г* NaOH растворяют в 1 *л* воды; 950 *мл* 95%-ного C_2H_5OH смешивают с 45 *мл* амилового спирта; р-ры сливают вместе. А. М.

76795. Розлив высококачественного молока. Финнеган, Бабб, Уоссум, Граф (Dispensing quality milk. Finnegan E. J., Babb E. M., Jr, Wassum G. C., Graf G. C.), Milk Plant Monthly, 1955, **44**, № 6, 27—30, 43 (англ.)

Проведено сравнительное изучение качества пастеризованного молока при автоматич. розливе во фляги и бутылки и производительности этих способов розлива. Е.

76796. О конструкции дозирующих устройств для молока. Тайдман, Майлон (Bulk milk dispensers. Tideman Walter D., Milone N. A.), J. Milk and Food Technol., 1955, **18**, № 5, 122—129 (англ.)

Изучалось влияние разных систем молочных насосов, стеклянных и бумажных бутылок, а также нескольких дозирующих устройств на бактериальную обсемененность гомогенизированного пастеризованного молока после розлива в тару. На основе полученных результатов рекомендуется применение автомата для розлива во фляги, сходного по устройству с бутылорозливочной машиной. Г. Т.

76797. Сушка молока быстрым замораживанием. Ле-Рой (Quick-freeze drying of milk. Le Roi David), Irish Agric., Creamery Rev., 1953, **18**, № 236, 19—22 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 22879.

76798. Метод определения содержания *l*-аскорбиновой кислоты в сухом молоке. Седлачек, Рыбин (Metodika stanovení kyseliny L-askorbové v sušeném mléce. Sedláček B., Rybin R.), Českosl. hyg., 1956, **1**, № 1, 48—53 (чеш.; рез. русс., англ.)

Для стабилизации аскорбиновой к-ты применяется 0,2%-ный р-р щавелевой к-ты; депротеинизация производится насыщ. р-ром щавелевой к-ты и NaCl. Содержание аскорбиновой к-ты определяется титрованием 0,001 н. 2,6-дихлорфенолиндофенолом. А. П.

76799. Переработка молока, имеющего различную А-витаминную активность. Давидов Р., Порядкова К. Молоч. пром-сть, 1955, № 7, 39—40

При кормлении трех групп коров кормами с различной А-витаминной активностью (1-я группа — корм, относительно бедный каротином; 2-я группа — естественные корма, богатые каротином; 3-я группа — рацион 1-й группы с добавлением концентрата витамина А) получено молоко со следующим содержанием витамина А (в *мг/кг*): 1-я группа 0,23, 2-я — 0,39 и 3-я — 0,91. Продолжительность сбивания масла из сливок, полученных сепарированием этого молока, была почти одинакова для 1-й и 2-й групп. Сливки 3-й группы отличались наибольшей продолжительностью сбивания и повышенным содержанием жира в пахте, что говорит о существенных изменениях в белковой и жировой фазах молока этой группы. Существенной разницы в органолептич. показателях качества масла из молока трех групп не обнаружено. Содержание витамина А в масле 1-й, 2-й и 3-й групп соответственно составляло 3,85; 5,85 и 11,42 *мг/кг*. Наиболее стойким к окислению является жир, полученный из молока коров 3-й группы. В. Ф.

76800. Об использовании молока первых дней лактации при выработке масла. Сапрыгин (Die Verwertung der Milch der ersten Tage der Laktation bei der Buttererzeugung. Saprygin G.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, **3**, № 5, 102—103 (нем.)

Перев. См. РЖХим, 1956, 38107.

76801. Сезонные колебания числа масляной кислоты в заводских маслах. Лясковский (Liczba kwasu masłowego w masłach mleczarnianych w poszczególnych miesiącach 1952—1953R. Laskowski Kazimierz), Roczn. Państw. zakł. hig., 1954, **5**, № 4, 391—393 (польск.; рез. русс., англ.)

По данным определения чисел масляной к-ты (ЧМК) в образцах сливочного масла, выработанного на польских маслодельных з-дах на протяжении 1952—1953 г., этот показатель составлял 17,65—21,42, со средним для 605 образцов 19,78. В результате аналогичной работы Рейнарта, проведенной в 1937 г. с бельгийскими маслами, среднее ЧМК для 93 образцов равнялось 19,5. Тесная сходимость польских данных с результатами Рейнарта и незначительность сезонных колебаний, не превышавших 2,20, позволяют считать ЧМК довольно постоянной константой с колебаниями в пределах 19—21; автор полагает, что ЧМК может служить основой для определения фальсификации масла с учетом приведенных цифр. В. Н.

76802. Влияние хранения на константы коровьего масла. Черутти (Influenza della conservazione sulle constanti del burro. Cerutti Giuseppe), Latte, 1953, **27**, № 11, 602—604 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 27675. А. М.

76803. Неоднородность цвета масла. Долби (Spotted colour in butter. Dolby R. M.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, **A36**, № 6, 527—547 (англ.)

Исследованы возможные причины наблюдающейся иногда пятнистости в соленом масле. Установлено, что она вызывается в основном недостатком воды для полного растворения кристаллов соли. Это наблюдается в тех случаях, когда значительная часть воды во время обработки масла содержится не между отдельными зернами, а внутри их. Такому распределению воды способствует: вакреация, разбавление и недостаточное охлаждение сливок, высокая т-ра сбивания и постановка крупного зерна. Даны рекомендации для предупреждения порока «пятнистость». А. Г.

76804. Окисление сливочного масла. Чалмерс (Die Oxydation des Butterfetts. Chalmers C. H.), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 23, 349—350 (нем.)

Указывается на то, что пороки, связанные с окислением масла, обусловлены частично наличием лецитина и легко окисляющейся олеиновой к-ты. Развитию порока благоприятствуют: пониженное содержание каротина, присутствие металлов, в частности меди, и повышенное содержание молекулярного кислорода. Пастеризация и гомогенизация молока также способствуют развитию этого порока в масле. Каротин и аскорбиновая к-та являются антиоксидантами. Питание коров кормами, богатыми каротином, предупреждает появление окисленного вкуса и улучшает цвет и вкус молока. В. Ф.

76805. Метод определения посторонних жиров в молочных продуктах. Бхалерао, Куммеров (A method for the detection of foreign fats in dairy products. Bhalerao V. R., Kummerow F. A.), J. Dairy Sci., 1954, **37**, № 2, 156—161 (англ.)

Предложен метод, позволяющий открыть примесь

10% посторонних, растительных или животных жиров к молочному жиру, основанный на различной растворимости триглицеридов в абс. этаноле и различной скорости этерификации их при определенных условиях. Исследуемый образец масла разделяется на фракции триглицеридов. По изменению показателя преломления *n* в одной из фракций устанавливают наличие постороннего жира. Растворимая и не растворимая в абс. этаноле фракции натурального молочного жира мало отличаются по величине *n*. Нерастворимая фракция натурального масла имеет *n* = 1,4542, с примесью 10% постороннего (не кокосового) масла *n* = 1,4550. *n* растворимой фракции натурального масла 1,4540 при добавлении 10% кокосового масла снижается до *n* = 1,4532. Искусств. молочный жир, приготовленный из смеси кокосового и животного жира, может иметь одинаковые константы с натуральным маслом и примесь 10% такой смеси к натуральному маслу по *n* можно установить лишь с применением точного рефрактометра. Во всяком случае метод может служить для отсеивания подозрительных образцов. Н. Б.

76806. Качество молока для выработки сыра. Киуру (Juustolamaidon laatu. Kiuru Vilho), Karjatalous, 1955, **31**, № 5, 113—115 (фин.)

Указывается, что в 1954 году в Финляндии выработано 23 000 *т* сыра, что на 100% превышает его произ-во в довоенные годы; из этого кол-ва экспортировано 11 300 *т*. Резко улучшилось качество сыра. Излагаются требования к молоку для проз-ва сыра, в частности указывается на влияние кормов, лекарственных препаратов и лактационного периода на качество молока для сыроварения. М. Т.

76807. Липазы, применяемые в производстве итальянских сыров. I. Общая характеристика. Харпер, Гулд (Lipase systems used in the manufacture of Italian cheese. I. General characteristics. Harper W. J., Gould I. A.), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 1, 87—95 (англ.)

Изучалась активность липаз, содержащихся в 10 различных препаратах, применяемых в произ-ве итальянских сыров и изготовленных из сычугов, в зависимости от т-ры и продолжительности инкубации, величины pH и конц-ии субстрата. В качестве последнего применялись сливки 20% жирности. Для устранения изменений pH во время выдерживания применялись фосфатные и фталатные буферные смеси. Активность липаз устанавливалась измерением кол-ва свободных жирных к-т, определяемого титрованием экстракта, полученного обработкой сливок р-рителем. В препаратах из сычуга теленка и козленка обнаружены по три липазы с оптимальной активностью при pH соответственно 5,3; 6,1; 7,5 и 8,6; 6,2 и 5—6. В препаратах из сычуга ягнят найдены две липазы с оптимумом pH 5,9 и 6,6. В. Н.

76808. Расщепление жира в шведских твердых сырах. Шёстрём, Вилларт (Fettspjälkning i svensk hård löpeost. Sjöström Gunnar, Willart Stig), Svenska mejeritidn., 1954, **46**, № 19, 293—295, 297—298 (швед.)

Начало см. РЖХим, 1956, 63694.

76809. Современное состояние техники пастеризации в Западной Германии. Хильбург (Der derzeitige Stand der Milcherhitzertechnik in Westdeutschland. Hilburg W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 13—14, 141—144 (нем.)

Новые пастеризационные установки характеризуются применением штампованных однотипных пластин, между которыми молоко движется потоком по всей ширине пластины. Для повышения коэфф. теплопередачи на поверхности пластин имеются выступы, рифли, вызывающие искусств. турбулизацию потока при сравнительно малой скорости движения жидкости. Такие пластины обладают высокими механич. и теплотехнич. показателями, легки и компактны. При тех же размерах аппарата увеличена секция регенерации и повышена регенерация тепла с 65% у старых моделей до 80% у новых. Кратковременная пастеризация при 71—74° с выдерживанием в потоке 30—36 сек. применяется не только в цельномолочной пром-сти, но и в сыроделии. Используют преимущественно трубчатые выдерживатели. В качестве теплоносителя широко применяют горячую воду и пар. Пластины изготовляют из хромоникелевой стали (Cr — 18%, Ni — 8%) с содержанием углерода $\leqslant$ 0,1%, а также из хромоникельмолибденовой стали, обладающей большей хим. стойкостью. Установки повсеместно снабжаются приборами автоматич. контроля и регулирования процесса. Эффективность пастеризации новыми аппаратами составляет при 71° 98%, 74° 99,5%. Число микробов в молоке после высокой пастеризации ~ 1 тыс., при кратковременной 25—80 тыс. в *мл*. Н. Б.

76810. Реконструкция фабрики мороженого фирмы «Acme Farmers Dairy Ltd» (Торонто).— (Acme Farmers Dairy modernizes ice cream plant.—), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, **34**, № 2, 34—35, 54 (англ.)

Описание ф-ки после реконструкции. Ф-ка выпускает ~5700 *т* мороженого в год. Реконструкция основных цехов осуществлена на ходу во время рабочего сезона. Н. Б.

76811. Определение убойных выходов кур. Любушкина З. С., Маринец П. Г., Мостовских З. П., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-та, мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 78—80

Определены убойные выхода продукции петушков и курочек — молодок породы леггорн. В зависимости от сорта птицы выхода разделанной тушки (без субпродуктов, внутреннего и подкожного жира) составляют от убойного веса 54—59%; подкожного жира 2,5—5,49%, внутреннего жира 2,37—5,51%, кишечного жира 0,49—1,95%. Выход органов и тканей, не используемых в пищевых целях, с повышением сортности уменьшается. Л. Ш.

76812. Исследование водопоглотительной способности свинины. Яницкий, Вальчак (Badania nad wodochłonnością mięsa wieprzowego. Janicki M. A, Walczak Z.), Med. weteryn., 1955, **11**, № 5, 286—291 (польск.; рез. русс., англ.)

Водопоглотительная способность (ВС) свинины в летние месяцы значительно изменяется по сравнению с другими временами года. ВС окорока, филе, лопатки и верхней части лопатки может быть представлена пропорцией 100 : 72,3 : 120,6 : 122,7. В окороке наибольшую ВС имеют мышцы голяшки, затем три основные группы мышц: quadriceps, semitendinosus и biceps femoris и, наконец, semimembranosus, adductor, gracilis и pectineus. Передняя часть филе обладает большей ВС, чем задняя. ВС свинины быстро понижается после убоя и достигает минимума к 48 час. хранения, после чего наблюдается медленное повышение ВС. Для уменьшения усушки необходимо быстрое охлаждение мяса после убоя животного. Начало см. РЖХим, 1956, 21219. А. П.

76813. О пороке «водоотдача» в свинине. Вальц (Über das Vorkommen des Fleischfehlers «Wasserlässigkeit» in Schweinefleisch. Walz E.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 9/10, 103—107 (нем.)

Установлено, что часть воды в мясе прочно связана с белковыми в-вами мышц электростатич. силами (связанная вода) и не отжимается при прессовании; другая связана менее прочно (адсорбция, капиллярные силы в межфибрильном пространстве) и отделяется при прессовании мяса. Шёнберг ввел термин «водоотдача», под которым понимают спонтанное выделение воды из мышц при разрубе туши. Исследовано общее содержание воды (ОВ), водоотдача (ВО) и кол-во свободной

воды (СВ) в образцах свинины, полученных из двух мышц: M. longissimus dorsi (котлетное мясо) и M. triceps brachii (окорок) от 174 свиней различных пород, самок и самцов, при разных способах их откорма. ОВ определяли высушиванием образцов в электросушильном шкафу при 105° до постоянного веса. ВО устанавливали по отношению величины поверхности мокрого пятна на фильтровальной бумаге, к общей поверхности образца мяса, лежащего на бумаге, выраженному в процентах. СВ определяли также, но образцы мяса подвергались сжатию с определенной постоянной силой. Найдено, что 20,25% образцов котлетной свинины и 45,9% образцов окорока имели среднюю или большую ВО и соответственно 63,8% и 47,7% образцов — большое содержание СВ. ОВ (в образцах 1 группы в среднем 72,918%, в образцах 2 группы 75,919%) не связано, как указывалось и другими исследователями, с ВО и СВ. Отмечается значение показателя ВО в произ-ве твердокопченых колбас. А. Е.

76814. Влияние глицина на вкус конского мяса. Вартенберг (Wpływ glicyny na smak mięsa końskiego. Wartenberg Lech), Wojskowy przegl. weteryn., 1955, **26**, № 2, 29—33 (польск.)

Исследованы 35 туш говядины и конины на содержание гликогена, глицина и аланина непосредственно после убоя и по истечении 24, 48, 60 час. Установлено, что кол-во гликогена в мясе постепенно уменьшается при созревании, доходя до нуля через 48 (конина) и 60 час. (говядина). В мясном соке конины появляются свободные аминокислоты, в частности глицин, в бóльших кол-вах, чем в говядине. Аланин находится в меньших и равных кол-вах как в говяжьем, так и в конском мясе. Сладкий привкус конины обусловлен не гликогеном, а наличием глицина, который образуется в значительном кол-ве в процессе созревания мяса (6,7% по истечении 60 час.). На специфич. вкус конины влияет также кол-во аланина, доходящее до 1,3% после 60 час. созревания мяса. З. Ф.

76815. К диагностике салмонелл при бактериологическом исследовании мяса. Раш (Zur Salmonellendiagnostik in der bakteriologischen Fleischuntersuchung. Rasch Kurt), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 1-2, 10—11 (нем.)

76816. О содержании жира в рубленом мясе. Коттер, Шмидхофер (Zur Bewertung des Fettes in Hackfleisch. Kotter L., Schmidhofer Th.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 5/6, 62—63 (нем.)

Рассматривается вопрос о допустимом содержании жира в полуфабрикатах из рубленого мяса. Кол-во жира, по мнению авторов, должно быть ⩽40%. А. Е.

76817. Опыты по применению полифосфатов при переработке мяса. Яницкий, Невярович, Бурый (Próby zastosowania polifosforanów w przetwórstwie mięsnym. Janicki Józef, Niewiarowicz Adam, Bury St.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 10, 414—416 (польск.)

Исследовано влияние добавления полифосфата натрия (I) на качество мясных изделий. Описаны способ его получения и применение. Добавление **I** в кол-ве 0,5 вес.% улучшает качество мясокопченостей (цвет, сочность, плотность). Введение 1,2 *г* **I** на 1 *л* крови стабилизирует последнюю. pH мясных изделий от добавки **I** не изменяется. Я. Ш.

76818. Термоэлектрические измерения и определение времени и температуры варки колбас из условно годного стерилизованного мяса. Эйльман (Thermoelektrische Messungen und Bestimmung der Brühzeiten und-temperaturen bei Brühwürsten aus Freibankfleisch. Eilmann H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 5/6, 55—60 (нем.)

Определялось распространение тепла в колбасе при ее варке в воде при 80° (при изготовлении вареных колбас) в зависимости от калибра оболочки для установления времени, требуемого для поддержания этой т-ры в центральной части колбасы в течение 30 мин. Установлено, что для этого требуется при калибре оболочки в *мм*: до 34—45 мин., до 43—60 мин., до 60—75 мин., до 90—150 мин. При воздушной или паровой варке прогревание колбас происходит быстрее. Исследования проведены в связи с обсуждением вопроса о применении в колбасном произ-ве условногодного мяса, прошедшего стерилизацию, в частности, от животных, больных туберкулезом. А. Е.

76819. Термоэлектрические измерения и определение времени и температуры варки колбас из условногодного стерилизованного мяса. Келлер (Thermoelektrische Messungen und Bestimmung der Brühzeiten und -temperaturen bei Brühwürsten aus Freibankfleisch. Keller H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 13—14, 144—145 (нем.)

Замечания по поводу статьи Эйльмана. См. РЖХим, 1956, 76818. А. Е.

76820. О диетических колбасах. Бергнер (Beobachtungen an Diätwürsten. Bergner K. G.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 6, 536—539, Diskuss. 539 (нем.)

Обсуждены результаты анализа образцов 2 сортов торговой диетич. колбасы: «желтой» и мартаделлы. Отмечены значительные колебания в содержании жира и поваренной соли. Предлагается ограничить кол-во жира в диетич. колбасе до 8—10%, а кол-во Na^+ и Cl^- их естественным содержанием в сырье. А. Е.

76821. Влияние хранения на состав и питательные свойства окороков домашнего посола. Филдс, Данкер, Свифт (The effect of storage on the composition and nutritive properties of farm-style hams. Fields M. D., Dunker C. F., Swift C. E.), Food Technol., 1955, **9**, № 10, 491—495 (англ.)

Для улучшения качества широко распространенных среди сельского населения США домашних окороков (ДО), приготовленных сухим посолом с применением только поваренной соли, изучали их хим. состав, питательную ценность и изменения при хранении. Исследованы 108 ДО весом 6,64—7,06 *кг*, полученные от животных одной породы, прошедших однотипный откорм. После сухого посола в течение 23 суток при 3,3° ДО коптили 42 часа при 65,6° по 6 час. ежедневно до 51,7—54,4° в толще продукта. После каждого периода копчения ДО охлаждали до 3,3°. Готовые ДО хранили при 4,4; 21,1 и 32,2° в течение 6 недель, 6 и 12 месяцев. Потери веса ДО после обработки (посол и копчение) составляли в среднем 11,5%. Потери веса при хранении изменялись в зависимости от т-ры, относительной влажности воздуха и продолжительности хранения. Содержание белков, жира, золы и хлористого натрия возрастало по мере усушки продукта при хранении. Заметное увеличение кол-ва растворимого и небелкового азота наблюдалось в образце, хранившемся 12 месяцев при 32,2°. Значительный гидролиз жира наблюдался в ДО, хранившихся 12 месяцев при 21,1 и 32,2°. Технологич. обработка и хранение ДО не оказывали влияния на питательность, исчисленную по азоту, которая определялась по величине среднего привеса белых крыс за 30 дней на 1 *г* азота в рационе. При обработке и хранении ДО рибофлавин и ниацин не разрушаются, а содержание тиамина понижается. По органолептич. данным ДО, хранившиеся при 4,4° 12 месяцев, были слегка перезревшими; ДО, хранившиеся при 21,1° 6 месяцев или дольше, заметно испорченными; ДО, хранившиеся при 32,2°, через 6 месяцев оказались непригодными для употребления. Кол-во микроорганизмов составляло ⩽ 1000 на 1 *г* продукта и представлено главным образом непатогенными микрококками; анаэробы не обнаружены. Установлено, что бактериальное загряз-

пение не являлось решающим фактором длительности хранения ДО. Г. Л.

76822. **Определение срока возможной продолжительности хранения мясных консервов на складах при различной температуре. Зайончковский** (Określenie czasu składowania konserw na podstawie kontroli termostatowej w magazynach o różnych warunkach termicznych. Zajączkowski Edmund), Gosp. mięsna, 1955, **7**, № 4, 18—24 (польск.)

Мясные консервы «гуляш говяжий» двухлетней давности и свежеприготовленные в банках из белой жести подвергнуты органолептическому, хим. и бактериологич. анализу. Изучена возможность сокращения продолжительности обязательной 10-дневной термостатной выдержки консервов до 7 дней. Установлено, что партия консервов, прошедшая термостатную выдержку, может храниться в течение 3 лет. Возможность дальнейшего хранения зависит от качества металлич. тары. Л. Ш.

76823. **Консервы «заливное из свинины и говядины» и «паштет из свиной печени»** (Galantines porc et boeuf, patés de foie pur porc en conserve.), Rev. conserve France et Union franç., 1956, **11**, № 1, 79—82, 84 (франц.)

Приводится рецептура и способы изготовления указанных консервов, предложенные Матоном (Mathon P.). А. Е.

76824. **Вопросы хранения яиц на холодильниках. Хаман** (Probleme der Eierkühllagerung. Hamann O.), Technik, 1956, **11**, № 2, 135—142; Kälte, 1956, **9**, № 8, 267—268 (нем.)

Исследовано влияние предварительного хранения яиц (от сбора до холодильника) на изменение их качества, устанавливаемого органолептич. и физ. методами (определение величины воздушной камеры яиц, желткового индекса, индексов качества и возраста, содержания воды в желтке и его вязкости). Хранение проводили при 10, 15, 20 и 25° и относительной влажности воздуха 60% (при 20°—71%) в течение 6 недель. Установлено, что с повышением т-ры и сроков хранения качество яиц ухудшается, что подтверждено приведенными диаграммами, суммирующими результаты опытов. Рекомендуется закладывать яйца на холодильник возможно скорее после сбора и хранить их до закладки при ⩽ 15°. Предложена схема 10-балльной оценки яиц по вкусу и запаху. Приведены указания со схемами по укладке яиц и по режиму хранения на холодильниках. А. Е.

76825. **Охлаждение и замораживание рыбы. Часть I. Мак-Каллум** (The chilling and freezing of fish. Part I. Mac-Callum W. A.), Canad. Fisherman, 1956, **43**, № 3, 6, 8, 10, 24—25 (англ.)

Обзор экономически проверенных и успешно применяемых на практике методов хранения рыбы с охлаждением и замораживанием, а также некоторых усовершенствований холодильного оборудования. Обзор представляет краткое изложение доклада автора на IX международном холодильном конгрессе (1955 г.). Рассмотрены способы охлаждения и замораживания тунцов, глубоководных рыб, креветок, лососевых, технич. усовершенствования для термич. обработки рыбы на берегу и ее транспортировки и вопрос о применении льда из морской воды для хранения рыбы. А. Е.

76826. **Изучение процесса порчи водных промысловых. X. О гниении солено-сушеной рыбы. Симидзу, Тихара** (水產動物肉の腐敗に關する研究. X. 鹽. 乾魚腐敗の. (その 1). 清水亘, 千原到), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 1, 30—32 (япон.; рез. англ.)

Исследовано совместное действие посола и сушки рыбы для предупреждения ее порчи. Установлено, что они предупреждают гниение рыбы, эффект их действия постоянен и не зависит от конц-ии соли в мясе рыбы. Консервирующее действие посола в этом случае следует считать физ. явлением, препятствующим поступлению воды в бактериальные клетки. Часть IX см. РЖХим, 1956, 73605. В. Г.

76827. **Изучение метода определения свежести рыбы по коэффициенту дистилляции летучих кислот. VI. Обработка образца для исследования. VII. Шкала, предложенная для определения свежести. Асакава** (揮發酸の溜出比による鮮度判定法の研究. VI. 試料の取扱について. VII. ペーパークロマトグラフィによる吟味と判定規準の提案・淺川末三), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1954, **20**, № 2, 151—157, 158—167 (япон.; рез. англ.)

VI. Установлено, что для определения свежести мяса рыбы по коэфф. дистилляции летучих к-т необходимо измельчать образец, растирая в ступке, и затем суспендировать в жидкости в отгоночной колбе. Для титрования дистиллата следует применять ∼ 0,02 н. р-ры. Опыты по выявлению условий хранения образцов мяса рыбы, помещенных в разб. H_2SO_4 (**I**) до перегонки, показали, что образцы мяса (20 *г*) в 50 *мл* 1%-ного р-ра **I** при 30° могут храниться 1 сутки, при 25° 1—2 дня, при 20° до 2 дней, при 15° 4—5 дней, при 10° 7—8 дней и при 5—0° 10—12 дней. Образцы в 25 или 50 *мл* 5%-ного р-ра **I** могут храниться в холодильном шкафу 2—3 дня.

VII. На основании значения коэфф. корреляции между кол-вом азота летучих оснований и коэфф. дистилляции (КД), равным 0,83, а также определения летучих жирных к-т на различных стадиях свежести и порчи рыбы, установлено, что КД является показателем степени свежести рыбы. Предложена шкала для определения степени свежести на основании КД, применимая не только ко многим видам костистых, но и для акул, скатов и каракатиц. КД > 130 — очень свежая рыба, 130—100 — свежая, 99—90 — подозрительной свежести, 89—80 — ранняя стадия порчи, 79—70 — испорченная и 70 — сильно испорченная. Часть V см. РЖХим, 1956, 73611. Г. Н.

76828. **Определение содержания жира в целой, непотрошенной сельди на основе соотношения между жиро- и влагосодержанием. Брандес, Дитрих** (Über die Bestimmung des Fettgehaltes im ganzen unausgenommenen Heiring auf Grund der Korrelation Fett und Wasser. Brandes C. H., Dietrich R.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 7, 495—499 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На основании опытных данных (147 анализов, из которых 29 анализов средних проб из 50 целых, непотрошенных сельдей, а остальные — анализы отдельных непотрошенных сельдей разных зон лова) установлен коэфф. соотношения между жиром и водой в целой, непотрошенной сельди. Значение этого коэфф., близкое к единице ($\rho = -0{,}979$), указывает на наличие закономерной зависимости между этими компонентами и для целой сельди (ранее была установлена такая зависимость для съедобной части). Кривые «жир — вода» для целой сельди и для ее съедобной части резко расходятся в области низкого содержания воды и очень близки друг к другу в области практически возможных высоких значений влажности (при 57% воды в съедобной части сельди содержится жира на 4,2% больше, чем в целой сельди; при 76% воды разница составляет лишь 0,7%). Поэтому авторы считают возможным на практике пользоваться кривой «жир — вода» для определения жира в целой сельди при данном значении содержания влаги, аналитич. определение которой требует небольшой затраты времени. Погрешность между аналитич. определенным кол-ва жира в целой сельди и вычисленным по кривой «жир — вода» не превосходила 1% в 102 случаях из 147. Г. Ф.

76829. **Исследование системы белок — масло — вода в японском рыбном паштете. I. Влияние добавления**

масла на прочность студня рыбного паштета. Икэути, Симидзу (かまぼこにおける蛋白・油・水一系の研究. I. 油の混入による足の變化. 池內常郎, 淸水亘), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisherres, 1955, **20**, № 9, 814—815 (япон.; рез. англ.)

Исследована возможность повышения питательности японского рыбного паштета и улучшения запаха рыбных колбас путем введения в них масла или жира в процессе их произ-ва. Установлено, что незначительные кол-ва масла (2%) снижали прочность студня, но при введении больших кол-в масла (до 15%) прочность студня не изменялась и даже иногда повышалась. При введении > 15% масла физ. свойства паштета ухудшались и студнеобразная структура продукта заметно нарушалась. Г. Н.

76830. **Новое в исследовании кофе и его технологии. Натараджан, Бхатия** (Progress in coffee research and technology. Natarajan C. P., Bhatia D. S.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **4**, № 4, 89—92 (англ.)

Обзор. Библ. 46 назв. В. Н.

76831. **Аромат кофе. Рейхштейн, Штаудингер** (The aroma of coffee. Reichstein T., Staudinger H.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, **46**, № 3, 86—88 (англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. Перепечатка из Ciba-Leitschrift № 125. Н. С.

76832. **Химический метод испытания аромата и вкуса в концентратах кофе. Гринбаум** (Report of chemical process for testing coffee aroma and flavor. Greenbaum Frederick R.), Tea and Coffee Trade J., 1955, **109**, № 2, 40, 42 (англ.)

Жидкий концентрат кофе или р-р порошка наливают в прибор для дистилляции и отгоняют. ароматич. в-ва дистилляцией с паром в приемный сосуд, в котором находятся серная к-та и измеренное кол-во 0,1 н. р-ра перманганата натрия (до двойного объема жидкости в приемнике). Подогретый до кипения р-р оттитровывают 0,1 н. р-ром щавелевой к-ты. Разница между первоначальным кол-вом перманганата наатрия и кол-вом, которое оттитровано щавелевой к-той, и является кол-вом перманганата натрия, пошедшего на окисление летучих в-в. Приведены результаты исследования аромата в 7 образцах кофейного концентрата. Проведены опыты по хранению кофе в тонком слое на воздухе. Установлено, что в течение 4 недель происходит потеря 25% летучих в-в. В. Н.

76833. **Перечень сортов суррогатов чая, допущенных к пищевому потреблению. Хёгль, Руффи, Вилер** (Liste der als Lebensmittel zugelassenen Kräuterteesorten. Högl O., Ruffy J., Wyler O.), Mitt., Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, **45**, № 4, 241—250 (нем.)

Описание чайных суррогатов, узаконенных в качестве самостоятельного продукта. Приведен перечень на нем., франц. и итал. языках важнейших и наиболее широко распространенных в природе растений, пригодных для приготовления чайных суррогатов с указанием используемых частей растений. Н. Т.

76834. **О ферментации махорки в Липецкой области. Дьячкин И. И., Третьяков В. Г., Тонких Т. С., Эрдман А. А.,** Табак, 1956, № 1, 32—36

Проведенные на заготовительном пункте и в совхозе опыты по ферментации махорки показали, что в одних и тех же условиях различные сорта дают неодинаковый разогрев и имеют различную стойкость к плесневению, что связано, по-видимому, с разной их влагоемкостью. Потеря сухого в-ва, зависящая от интенсивности окислительных процессов, пропорциональна степени разогрева махорки при ферментации. Изучение влияния сроков укладки и влажности махорки сорта Воронежская 2 показали, что закладка штабелей должна производиться не позже сентября. Г. Д.

76835. **Химические изменения во время трубо-огневой сушки и их влияние на качество листьев сигаретных табаков. Састри** (Chemical changes during flue-curing and their bearing on the quality of leaf of cigarette tobacco. Sastry A. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1953, **B38**, № 3, 125—143 (англ.)

Описана методика опытов; приведены изменения сухого веса, содержание воды, углеводов, азотистых и других в-в во время трубо-огневой сушки при 4 режимах т-ры и относительной влажности воздуха, а также данные о влиянии методов трубо-огневой сушки на качество табака (по ассортименту получаемого табака). Г. Д.

76836. **Влияние состава табака на вкусовые ощущения при курении. Пирики** (Der Einfluß der Tabakzusammencetzung auf die geschmackliche Wirkung beim Rauchen. Pyriki C.), Lebensmittelindustrie, 1954, **1**, № 11, 264 (нем.)

76837. **К оценке качества сигаретных фильтров. Виске** (Zur Beurteilung von Filterzigaretten. Wieske Reinhold), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **102**, № 2, 123—127 (нем.)

Автор сравнивает различные аппараты для скуривания сигарет и методы анализа удерживающей способности фильтров сигарет (Венуша, Пфиля-Шмитта, Валя и Гайля и др.). При использовании аппарата Валя и Гайля необходимо оценку действия фильтров производить путем сравнительного скуривания сигареты с фильтром и такой же сигареты без фильтра. Твердо-жидкие составные в-ва и никотин, находящиеся в дыме, улавливают ватным тампоном. Приведенные данные по исследованию различных фильтров сигарет на аппарате Валя и Гайля последней конструкции, применяемом в Форхгеймском институте исследований табака, показывают, что в главную струю дыма переходит 50% никотина, содержащегося в табаке, в то время как по литературным данным на аппарате Пфиля и Шмитта переходит 35%. Г. Д.

76838. **Измерение флуоресценции дыма сигарет. Шмель, Консбрух, Друкрей** (Fluoreszenzmessungen an Zigarettenrauch. **Schmähl Dietrich, Consbruch Ursula, Druckrey Hermann**), Arzneimittel-Forsch, 1954, **4**, № 2, 71—75 (**нем.**)

Описана методика колич. измерения флуоресценции табачного дыма в р-ре бензола. Найдено, что кол-во флуоресцирующих в-в в различных сортах сигарет неодинаково. При ингаляции дыма сигарет в легких задерживается до 98% флуоресцирующих веществ. С. Д.

76839. **О технологической схеме производства майонеза. Стяжкина А. Г.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 4, 32—33

Описана измененная технологич. схема произ-ва майонеза, принятая на Ленинградском жировом комбинате. Для увеличения растворимости сухого яичного порошка и сухого молока т-ра воды повышена до 80—90°. Стойкость и однородность эмульсии майонеза достигнута включением в схему произ-ва эмульсатора. Такая схема произ-ва значительно сокращает ручной труд. В. Д.

76840. **Современное состояние вопроса о красителях для продуктов питания. Мёрон** (L'état actuel de la question des colorants pour denrées alimentaires. Meuron G. de), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 1, 97—119 (франц.)

Описываются основные свойства органич. и синтетич. красителей с указанием канцерогенного действия некоторых из них. Указывается на отсутствие в странах единого списка красителей, утвержденного законодательством. Предлагается провести проверку канцерогенного действия красителей одновременно на животных, пробой Генца и действием на бактерии. Указывается на необходимость создания спец. комиссии, без разрешения кото-

рой красители для пищевых целей не могут применяться. В. Д.

76841. Расширяющееся применение антиоксидантов. Таппел (Expanding uses of anioxidants. Tappel A. L.), Food Engng, 1954, **26**, № 6, 73—75, 133—134 (англ.)

Обзор по применению антиоксидантов для стабилизации жиров, жирных продуктов, сладостей, грибов. Для стабилизации ненасыщ. жиров предлагаются антиоксиданты типа токоферола, нордигидрогвайаретовой к-ты, бутилированного оксианизола (**I**), пропилгаллата, задерживающие окисление жира р-цией со свободными промежуточными радикалами жирных к-т, и синергисты типа лимонной, аскорбиновой к-т, образующие прочные соединения со следами металлопримесей. Рекомендуется оправдавшая себя смесь антиокислителей для коровьего масла, лярда, пирожных (в %): **I** — 20, пропилгаллат 5—6, лимонная к-та 4, пропиленгликоль 70. А. О.

76842. Химическое консервирование пищевых продуктов. Шельхорн (Die chemische Konservierung von Lebensmitteln. Schelhorn M. v.), Chem. Labor und Betrieb, 1956, **7**, № 4, 165—171 (нем.)

Рассмотрены различные способы консервирования продуктов. Отмечено значение государственного санитарно-гигиенич. контроля над пищевыми продуктами, содержащими хим. консерванты. Приводится перечень применяемых в различных странах хим. консервантов и краткие сведения о действии консервирующих в-в на микроорганизмы. В. Г.

76843 К. Успехи и проблемы холодной стерилизации пищевых продуктов. Проктор Б. Е., Голдблит С. А. В сб.: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти, медицине и с. х., М., АН СССР, 1956, 695—708

76844 К. Хранение сельскохозяйственных продуктов и основы их переработки. Часть 1 и 2. Гошпес (Skladování zemědělských plodin a zaklady zemědělské technologie. 1. čast. Hošpes Boh a. j. Praha, SPN, 1955, 285 [1] s., il., 19.90 Kčs; **2** čast, 287—542 s., il., 17, 40 Kčs) (чеш.)

76845 К. Сушка и обезвоживание пищевых продуктов. 2-е изд. Лёсекке (Dorying and dehydration of foods. 2nd. ed. Loesecke Harry Willard von. New York, Reinhold, London, Chapman & Hall, 1955, 11, 300 pp., ill., 60sh.) (англ.)

76846 К. Замораживание пищевых продуктов в домашних условиях на Гавайе. Плоды, овощи, мясо, птицы, дичь и рыба. Фентон, Орр, Миллер (Home freezing in Hawaii. Fruits, vegetables, meats, poultry, game, and fish. Fenton Faith, Orr Kathryn J., Miller Carey D.), Circ. Univ. Hawaii Agric. Experim. Stat., 1955, № 47, 1—60 (англ.)

Руководство по отбору, подготовке, упаковке, замораживанию, последующему хранению и контролю качества различных пищевых продуктов местного происхождения. Г. Н.

76847 Д. Исследования по применению генераторного газа в сушильных установках пищевой промышленности. Фирдман П. Д. Автореф. дисс. канд. техн. н., Белорус политехн. ин-т, Минск, 1956

76848 Д. Измерение восстановительной способности молока. Тоблер (Reduktions-Potentialmessungen in Milch. Tobler Fritz Rudolf. Diss. techn. Wiss. ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, **B55**, № 5, 233 (нем.)

76849 Д. Исследование изменений рыбы в процессе приготовления и хранения консервов с томатным соусом. Калантарова М. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. техн. ин-т рыб. пром-сти и х-ва, М., 1956

76850 П. Способ обработки замороженных пищевых продуктов. Нойс (Method of treating frozen foodstuffs. Noyes Harry A.), Канад. пат. 511117, 22.03.55

Патентуется способ введения ароматич. в-в в замороженные пищевые продукты. На поверхность продукта, замороженного охлажд. воздухом, наносят путем опрыскивания р-р ароматич. в-в. Конц-ия этих в-в в р-ре должна превышать их конц-ию в продукте. На продукт последовательно наносят несколько слоев р-ра, выдерживая продукт при т-ре ниже т-ры его замерзания, но выше точки замерзания наносимого р-ра в течение времени, достаточного для равномерного проникновения в продукт каждого слоя р-ра. Выдерживание продукта при указанной т-ре предотвращает переход составных частей продукта в р-р ароматич. в-в и обеспечивает поглощение продуктом растворимых сухих в-в из р-ра. При этом происходит равномерное распределение ароматич. в-в в продукте и достигается значительная их конц-ия без утраты естественного запаха продукта. Поглощенные в-ва удерживаются продуктом при т-рах, лежащих в интервале от эвтектич. точки р-ра до т-ры дефростации продукта, во время хранения в холодильнике и при дефростации. Г. Н.

76851 П. Удаление глюкозы из пищевых продуктов. Саретт (Removing glucose from food products. Sarett B. L.). Австрал. пат. 164972, 22.09.55

Для удаления глюкозы из пищевых продуктов, содержащих глюкозу и белковые в-ва, их подвергают действию ферментативной системы, обладающей способностью окислять глюкозу в присутствии воды при добавлении свободного O_2 из внешнего источника. При этом глюкоза окисляется в глюконовую кислоту. В. Г.

76852 П. Установка для получения воздушного потока, пригодного для обработки муки и дезинсекции мучных складов. Доллингер (Vorrichtung zur Herstellung von zur Mehlbehandlung und Sterilisierung von Lagerräumen für Mehl geeigneter Luft. Dollinger Auguste). Пат. ФРГ 931161, 1.08.55

Патентуется электрич. установка, состоящая из 4 вольтовых дуг с напряжением последовательно 8, 10, 12 и 15 тысяч *в*, озонатора, электрообогревателя с испарителем и общего сопла для подачи воздуха к вольтовым дугам, расположенным таким образом, что протягиваемый воздух последовательно проходит от одной дуги к другой. Каждая вольтова дуга питается через отдельный трансформатор и дополнительно снабжена регулируемым отверстием для индивидуальной подачи воздуха и собственным выключателем. Воздухом, прошедшим через одну или несколько вольтовых дуг, обрабатывают мучные или зерновые склады. Эту установку можно использовать для испарения никотина и других инсектицидов и обработки ими разных помещений. Приводится схематич. чертеж одного из вариантов установки. Б. З.

76853 П. Разделение крахмала и клейковины муки. Харрел, Хей, Браун (Separation of the starch and gluten constituents of flour. Harrel Chastain G., Haigh John T., Brown Robert O.) [Pillsbury Mills, Inc.]. Канад. пат. 512981, 17.05.55

Для отделения клейковины из муки мягкой пшеницы с добавлением или без добавления $Ca_3(PO_4)_2$, а также из муки твердой пшеницы, содержащей $Ca_3(PO_4)_2$, к муке добавляют 0,25—3,5 вес. % гипосульфита натрия и затем небольшое кол-во воды до получения густого теста. При перемешивании последнее промывают большим кол-вом воды, которую удаляют вместе с уносимым ею крахмалом от клейковины. С. С.

76854 П. Приготовление витаминизированного риса. Имаи, Маяма (栄養強化米の製造方法・今井秫雄, 眞山節子) [三共株式會社, Санкио Кабусики Кайся]. Япон. пат. 9128, 15.12.55

Патентуется способ приготовления высокопитательного витаминизированного риса, сохраняющего витамин B_1

при промывании, не склеивающегося при варке, имеющего твердую структуру и хорошо переносящего длительные перевозки и хранение. Шлифованный рис обрабатывают во вращающемся барабане солью витамина B_1 и нафталинсульфокислоты, растворенной в воде при т-ре $> 120°$ (~ 100—1000 *мг* %), в течение нескольких часов. После сушки в барабан подают определенное кол-во клейкого р-ра (напр., желатины) и вводят препарат кальция (карбонат кальция или вторичный фосфат кальция), который ровным слоем покрывает зерна риса, укрепляя их структуру. Затем через барабан пропускают теплый воздух и одновременно распыляют р-р виниловых смол в ацетоне или р-р воска в хлороформе, который ровно покрывает поверхность зерен риса. Зерно сушат при непрерывном помешивании. Рис, приготовленный патентуемым способом, после 10 час. промывания в воде теряет 89% витамина B_1, в то время как рис, обработанный др. способами, теряет 100%. Во время варки рис сохраняет $\sim 87\%$ витамина B_1. Пример. Водн. р-р. содержащий 200 *мг* % соли витамина B_1 и нафталинсульфокислоты, постепенно нагревают до 36—37°. В 800 *см*³ р-ра засыпают 1 *кг* отборного шлифованного риса и оставляют на 6—7 час., после чего его отделяют и сушат. Затем рис помещают во вращающийся барабан и добавляют туда 20 *см*³ р-ра желатины, вводят 40 *г* вторичного фосфата кальция и сушат. После сушки, пропуская теплый воздух, одновременно в распыленном состоянии вводят 10 *г* 1%-ного р-ра виниловых смол в ацетоне. Полученный рис содержит 11—12% воды, > 500 $\gamma/г$ витамина B_1 и $\sim 1\%$ кальция. В. Г.

76855 П. Продукты из кукурузы. Кавер (Corn products. Cover Ralph) [The United Products Co.]. Канад. пат. 507846, 30.11.54

Патентуется очищ. от сорных примесей смесь из освобожденных от оболочек целых зерен кукурузы или их частей (по размеру $> 1/3$ целого зерна) и мелко раздробленного эндосперма зерна кукурузы, проходящего через сито с отверстиями в 8 меш. Кол-во целых зерен и их крупных частей составляет $1/4$—$4/5$ от кол-ва всей смеси. С. С.

76856 П. Формы для выпечки хлеба или хлебных изделий. Далримпл (Baking pans for bread or the like. Dalrymple, J. R.). Англ. пат. 719383, 1.12.54 [Food Manufacture, 1955, **30**, № 3, 133 (англ.)]

Патентуется способ покрытия внутренней поверхности хлебопекарных форм (ХФ) органосилоксановой смолой. Предпочтительнее алюминиевые ХФ или с внутренней поверхностью из алюминия, на которых предварительно получают слой окиси алюминия и затем покрывают его органосилоксановой смолой особого состава. Указанное покрытие не требует возобновления при повторных выпечках хлеба и устраняет необходимость смазки форм жиром, а также облегчает выемку хлеба из формы. Рекомендуется делать корпус ХФ целиком из алюминия с матовой, шероховатой, неполированной наружной поверхностью темного цвета для увеличения теплопоглощающей способности. При выпечке хлеба в обычных ХФ окраска верхней корки его, вследствие непосредственного омывания ее горячим воздухом, получается темнее боковых корок. Опыт показал, что боковые корки хлеба, выпеченного в ХФ с темной, шероховатой наружной поверхностью, имеют одинаковую с верхней коркой окраску и более гладкую поверхность. Свободное выпадание хлеба из ХФ при их опрокидывании частично обусловлено покрытием внутренней поверхности пленкой смолы и также более интенсивной подачей тепла к боковым поверхностям хлеба, вследствие чего боковые корки образуются быстрее и происходит боковое сжатие хлеба, устраняющие необходимость встряхивания и ударов по ХФ, что особо важно при автоматич. выгрузке хлеба из форм. Г. К.

76857 П. Твердое масло для кондитерского производства (Confectioner's hard butter) [Drew & Co., Inc., E. F.]. Англ. пат. 711569, 7.07.54

Патентуется жировой пищевой состав, применяемый в качестве ингредиента мороженого и глазури для конфет. Этот состав не размягчается при летних т-рах, но легко плавится во рту без ощущения воска. Он состоит из сложных эфиров глицерина, исключая моно- и диглицериды, получаемые путем этерификации смеси жирных к-т, в которой содержание лауриновой и миристиновой к-т в сумме составляет 60—80 вес.%, содержание каприновой и каприловой к-т $\leqslant 2{,}5\%$, а остаток представляет пальмитиновую и стеариновую к-ты и, если желательно, некоторое кол-во олеиновой и линолевой к-ты. Предпочтительно, чтобы содержание лауриновой к-ты по крайней мере в 2 раза превышало содержание миристиновой к-ты, а содержание пальмитиновой к-ты не превышало 13%. Если в исходной смеси присутствуют олеиновая и линолевая к-ты, продукт, полученный этерификацией, следует подвергнуть гидрогенизации. Г. Н.

76858 П. Пищевой продукт из кокосового ореха. Уэлкер, Боддингтон, Вудрафф (Coconut product. Welker Paul L., Boddington Richard J., Woodruff Stewart) [The Glidden Co.]. Канад. пат. 512050, 19.04.55

Патентуется способ произ-ва сладкого, измельченного продукта, содержащего 2—8% сорбита, 2—4% пропиленгликоля, 24—30% сахара, 55—62% ядра кокосового ореха, 0,5—2,5% соли и 8—15% влаги. Пропиленгликоль вводится в кол-ве, не придающем продукту горького вкуса. Сорбитол придает продукту нежную консистенцию и обеспечивает сохранение его окраски при продолжительном хранении вне холодильника. Г. Н.

76859 П. Метод изготовления пищевого молочного продукта, растворимого в воде. Дюбуа-Прево (Procédé de préparation d'un produit alimentaire lacté soluble dans l'eau. Dubois-Prévost Raoul-Eugene-Léon) [Ch. Gervais Soc. An.]. Швейц. пат. 302516, 3.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 35, 8284 (нем.)]

В обезжиренное молоко вносят молочнокислую культуру при т-ре $< 37°$. После свертывания при pH 4,3—4,5 молоко нагревают до 37° и подвергают гидролизу под воздействием протеолитич. диастазы до разжижения сгустка. Затем т-ру молока повышают до инактивации фермента и полученный продукт сушат. В. Н.

76860 П. Усовершенствование производства сыров. Ивон (Perfectionnements à la fabrication des fromages. Yvon P. L.). Франц. пат. 1069281, 6.07.54 [Lait, 1955, **35**, № 347, 449 (франц.)]

Установленные на столе спец. сосуды наполняют молоком и сычужным ферментом в соотношении, применяемом в произ-ве сыра камамбер. После свертывания молока сосуды накрывают решетом и переворачивают вверх дном; под каждый сосуд подставляют форму с отверстиями в боковых стенках для стекания сыворотки, и сосуды осторожно удаляют. Во избежание прилипания сгустка к стенкам сосуды и формы делают из пластмассы, в частности из поливинилхлорида. В. Н.

76861 П. Способ получения казеина в виде очень нежных тонко диспергированных хлопьев (Procédé pour l'obtention de floculations de caséine extrêment dispersées et molles) [Hipp Werk]. Франц. пат. 1076077, 22.10.54 [Lait, 1955, **35**, № 347, 451 (франц.)]

Осаждение казеина из молока производят в присутствии углеводов при т-рах выше т-ры клейстеризации крахмала. При необходимости добавляют дополнительные защитные коллоиды, напр. пектины, при pH 6—7 и средней кислотности 12° по Сокслет-Генкелю. В качестве буферных р-ров применяют цитраты или фос-

фаты. Полученный казеин используют для изготовления детских диетич. продуктов. В. Н.

76862 П. Способ предупреждения слипания колбасной оболочки с фаршем. Вейнганд, Оствальд (Method for preventing the adhering of sausage casings to the sausage mass. Weingand Richard, Ostwald Ulrich). Пат. США 2709138, 24.05.55

Патентуется содержащая целлюлозный материал оболочка, внутренняя стенка которой химически связана со стеарилизоцианатом или N-стеарилэтиленимином. Г. Л.

76863 П. Колбасные оболочки (Sausage skins) [Wolff and Co.]. Австрал. пат. 162453, 28.04.55

Патентуется способ произ-ва искусств. колбасных оболочек, состоящий в том, что исходный материал — водн. р-р соли альгиновой к-ты, впрыскивают в непрерывно действующее трубчатое устройство — фильеру. Соль коагулирует и отвердевает, образуя удерживающие свою форму оболочки. Г. Л.

См. также: Общие вопросы: питательная ценность пищ. прод. 22569Бх. Зерно 77069; 22601Бх, 22602Бх, 22603Бх. Хлебопечение 76611; 22604Бх. Кондитерское произ-во 76598, 76599, 76600. Молоко 77015; 21706Бх, 22084Бх, 22337Бх, 22338Бх, 22588Бх, 22589Бх. Сыр 22045Бх. Яйца 22287Бх. Табак 75408; 22160Бх, 22162Бх, 22206Бх, 22257Бх, 22607Бх.

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

76864. Способы выработки кожи и меха. Краснов К. А., Легкая пром-сть, 1956, № 2, 37—38

Установлено, что для ускорения технологич. процессов выработки кожи и меха необходимо исключить колл. свойства материалов, участвующих в этих процессах. Это возможно при замене водн. среды жидкой органич. средой (напр., этиловый спирт). Спирт оказывает на дерму действие, которое можно сравнить с действием золения, мягчения, пикелевания, т. е. спирт способен формировать из обводненной дермы кожу. Несмотря на полное отсутствие гидролиза белка в спиртовой среде, спирт не только обезвоживает дерму, но и производит в ее структуре определенные изменения. При этом можно полностью исключить некоторые процессы и выделывать мех по следующей схеме: мездрение, спиртование, жирование намазью, подсушка, дубление. Эта схема в основном пригодна и для выработки кожи. Дубление спиртованных шкур в спирт. или водно-спирт. р-ре хлоридов хрома протекает 1—2 часа и дает удовлетворительные результаты. Можно производить дубление без р-рителя парами формальдегида в вакуум-камере. Динамичность и быстрота указанных процессов создают условия, благоприятствующие механизации, конвейеризации и автоматизации кожевенного и мехового производств. Р. К.

76865. Вопросы шпарки цельных свиных туш перед обработкой шкуры. Будзинский (Problem oparzania całych tusz świńskich przed skórowaniem. Budzyński Stanisław), Przegl. skorzany, 1954, **9**, № 3, 59—61 (польск.)

Рассмотрены различные режимы шпарки свиных туш перед обработкой шкуры, указаны достоинства и недостатки этой операции и влияние на качество щетины и кожи. Л. П.

76866. Об использовании кожи моржа в обувном и галантерейном производстве. Солнцева Р. Р., Сб. научн. работ. Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 194—203

Изучался хим. состав и физ.-мех. свойства кожи, выделанной из шкуры моржа растительным дублением. Установлено, что в коже моржа растительного дубления колебаний физ.-мех. свойств по отдельным топографич. участкам не наблюдается. Вследствие низкой прочности, высокой тягучести и влагоемкости кожи моржа ее нельзя применять в качестве материала для произ-ва обуви. Шкуру моржа можно распиливать в голье, верхний лицевой спилок использовать в качестве галантерейной кожи, средний и нижний спилки использовать на выработку технич. кожи. Кроме того, средний спилок может применяться в обувном произ-ве для внутренней подметки обуви на резиновой подошве, а также для комнатной обуви. Р. К.

76867. Химическая чистка голья фосфатными солями. Суворова В. П., Маргулис М. Г., Трубицын Н. Д., Легкая пром-сть, 1956, № 1, 26—28

Для улучшения качества чистки лицевого слоя голья применялись различные химикаты. Для хим. чистки наилучший эффект дали фосфорные соли. Хим. чистка голья производится в баркасе после золения и промывки и совмещается с обеззолкой. Расход трехзамещ. фосфата натрия составляет для овчины 2% от гольевого веса, для козлины 1,5—2%, для опойка 1—1,5%. Продолжительность обработки 35—40 мин. Сернокислый аммоний добавляется сразу же после введения фосфата. Хим. чистка голья в р-ре устраняет машинную и ручную чистку, излишние перегрузки голья, возможность механич. повреждений голья, а также сокращает время мягчения. Р. К.

76868. Современные направления в хромовом дублении. Торстенсен (Modern trends in chrome tanning. Thorstensen Thomas C.), Leather Manufact., 1955, № 12, 8—10, 12 (англ.)

При однованном хромовом дублении в хромовом р-ре может протекать несколько р-ций; взаимодействие хрома с OH- и SO_4^{2-}-группами (в случае р-ров хромсульфатов), с маскирующими в-вами и с белками шкуры. В практике хромового дубления ни одна из этих р-ций не достигает равновесия. Равновесие сдвигается в зависимости от продолжительности взаимодействия, т-ры и pH. Изменение pH р-ра, с одной стороны, ведет к изменению основности хромовой соли, а с другой — к изменению способности белка связывать эти соли. В практике известно значение операций обеззоливания и пикелевания для хромового дубления. При добавлении маскирующих агентов р-ры хромовых солей становятся устойчивее по отношению к щелочи. Реакционная способность хрома сильно зависит от кол-ва прибавленных маскирующих в-в. При этом разные маскирующие в-ва связываются с хромом с различной прочностью. Маскирующие в-ва нужно прибавлять к хромовому р-ру осторожно, так как избыток их может снизить дубящее действие р-ра хромовой соли. Указывается на необходимость изыскания новых маскирующих в-в, пригодных для хромового дубления. Температурный режим при хромовом дублении тоже является весьма важным фактором. Указано, что при хромовом дублении можно применять ряд в-в, способных взаимодействовать с хромом (жиры, высокополимеры и растительные дубители). При этом хром может служить связующим звеном между этими в-вами и белком. С. Б.

76869. Зависимость эксплуатационных свойств кожи от характера взаимодействия таннидов с коллагеном. Бабун В. Н., Науч. зап. Харьковск. ин-та сов. торговли, 1956, № 5 (7), 153—163

Исследование показало, что в процессе дубления взаимодействие таннидов с активными группами боковых цепей коллагена происходит во всех частях фибриллы, а не только на поверхности структурных элементов. Сопротивляемость выдубленной кожи набуханию объясняется тем, что молекулы дубителя, проникая в коллаген, скрепляют между собой смежные молекулярные цепи и препятствуют их разъединению при набухании. Процесс сваривания кожи рассматривается

как следствие разрыва связей между отдельными цепями, который происходит в результате гидролиза соединения коллагена с таннидами под действием тепла и влаги. Сделан вывод, что прочность кожи, степень формирования, сопротивляемость усадке, противодействие набуханию в воде и разб. к-тах, гидротермич. устойчивость связаны с характером взаимодействия таннидов с коллагеном. Р. К.

76870. Импрегнирование кожи водными дисперсиями полимеров. Зурабян К. М., Павлов С. А., Легкая пром-сть, 1956, № 4, 32—38

Обработка кожи водн. дисперсиями полимеров затрудняется возможностью коагуляции дисперсии на поверхности кожи. Показано, что импрегнирующая способность дисперсий зависит от их агрегативной и сорбционной устойчивости, которые могут характеризоваться высаливанием электролитами. С увеличением относительной твердости полимера пропитывающая способность его дисперсии повышается. При одинаковой твердости полимера введение сильно полярных (карбоксильных) групп в его боковые цепи приводит к повышению пропитывающих свойств дисперсий. Перед импрегнированием кожи водн. дисперсиями полимеров необходимо возможно более полно удалить из нее электролиты, коагулирующие дисперсию. Импрегнирование кожи целесообразно проводить после хромирования или дубления, когда она обладает наибольшей проницаемостью. Изменять сорбирующую способность кожи можно предварительной обработкой разбавленными дисперсиями полимеров, незначительным кол-вом таннидов, крашением, жированием. Разработана методика эмульсионного импрегнирования, позволяющая ввести до 30% сухой смолы от веса воздушно-сухой кожи. Р. К.

76871. Увлажнение кожи паро-воздушной смесью. Захаров М. П., Маслов И. Г., Хренников Н. С., Легкая пром-сть, 1956, № 3, 25—27

При увлажнении кожи в парообразной фазе происходит поглощение кожей утерянной при сушке равновесной влаги. Увлажнение кожи паро-воздушной смесью сразу сообщает коже влажность в той форме, которая влияет на упруго-пластич. свойства, и занимает меньше времени, чем отволожка окунанием. Для увлажнения жестких кож паро-воздушной смесью спроектирован сушильно-увлажнительный агрегат. В результате освоения этого агрегата цикл отделочных операций сократится на 20—25%, благодаря устранению пролежки и интенсификации сушки. Устраняется дополнительная подсушка кож после прокатки, отволожка, укладка и переборка кож и т. д., что повысит производительность труда. Р. К.

76872. Влияние структуры верхней кожи хромового дубления на газопроницаемость. Зимин С. Н., Кирюхин Т. Ф., Сб. научн. работ. Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, № 8, 186—193

Изучалось влияние условий выработки кожи на ее пористость, а также зависимость между пористостью и воздухопроницаемостью. Применялось сырье выростка мокросоленой консервировки. Методика выработки соответствовала принятой в пром-сти с изменениями длительности золения и подготовки к дублению. Результаты показали, что структура кожевой ткани изменяется в зависимости от продолжительности золения. С увеличением продолжительности золения повышается пористость хромовой кожи и резко увеличивается ее воздухопроницаемость. Р. К.

76873. Окраска овчины в серый цвет кубовыми красителями. Метляева Н. Г., Макарова Н. В., Легкая пром-сть, 1956, № 5, 32

Разработана технология крашения овчины кубовыми красителями. Описан применяемый для этого красильный барабан и последовательность технологич. процессов подготовки к крашению, крашения и последующей обработки. Крашение меха кубовыми красителями представляет большой интерес, так как позволяет получать более светопрочные окраски красивых светлых тонов. Указано на необходимость расширения ассортимента кубовых красителей, пригодных для этой цели. О. М.

76874. Изучение продуктов окисления меховых красителей методом каталитической хроматографии. Пчелин В. А., Григорьева Н. В., Науч.-исслед. тр. н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1955, сб. 6, 24—32

Выяснялся вопрос о том, являются ли окрашенные продукты окисления «красителей для меха» индивидуальными хим. соединениями или смесями нескольких продуктов различной степени окисления. Применение для этой цели классич. метода адсорбционной хроматографии оказалось невозможным, так как в практич. условиях крашения меха окисление полупродуктов происходит очень медленно, а образующееся незначительное кол-во продуктов окисления не дает возможности наблюдать результаты хроматографирования. Разработан метод каталитич. хроматографии, основанный на получении интенсивно окрашенных хроматограмм, даже из слабоокисленных р-ров на силикагеле, содержащем небольшое кол-во Fe_2O_3, которая, по-видимому, катализирует р-цию окисления полупродуктов H_2O_2. Исследовались продукты окисления H_2O_2 *п*-фенилендиамина, *п*-аминофенола, *о*-аминофенола, пирокатехина, резорцина, 4-нитро-*о*-фенилендиамина и др., а также продукты окисления смесей *п*-фенилендиамина с пирокатехином, *м*-толуилендиамином, резорцином, пирогаллолом. При крашении меха, даже индивидуальным полупродуктом ароматич. ряда, при окислении его H_2O_2 образуется сложный комплекс продуктов окисления, обусловливающий конечный эффект окраски. Кол-во образующихся продуктов окисления определялось по кол-ву различно окрашенных зон на хроматограммах и составляло от 2-х до 4-х продуктов. При этом окраска верхних двух зон близка к окраске волоса меховой шкурки. Кроме того, более интенсивная окраска этих зон указывает на то, что данный продукт находится в смеси в преобладающем количестве. Р. К.

76875. Радиометрический метод определения густоты волосяного покрова меховых шкурок. Пчелин В. А., Шмелёва Т. А., Науч.-исслед. тр. н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1955, № 6, 3—13

Сконструирован прибор (радиометрич. густомер) и разработана методика быстрой объективной оценки густоты волосяного покрова меховой шкурки без ее повреждения. Метод основан на применении радиоактивных изотопов. Использованы изотопы с β-излучением малой энергии. Методика позволяет достаточно точно и объективно оценивать в широком диапазоне густоту волосяного покрова в течение 1—2 мин. на любом участке шкурки без ее повреждения. Предложены новые объективные показатели, характеризующие состояние волосяного покрова меховой овчины: показатель равномерности волосяного покрова (коэффициент равномерности) и показатель средней густоты волосяного покрова. Р. К.

76876. Изучение хромового дубления. Часть 5. Определение размеров частиц в коллоидных растворах хромовых комплексов с помощью ионообменных смол. Кавамура, Вада, Окамура (クローム鞣の研究.第5報. イオン交換樹脂によるクローム液の膠質性検定・川村亮，和田敬三，岡村浩），日本農藝化學會誌，Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 8, 587—590 (япон.; рез. англ.)

Увеличение размеров частиц хромового комплекса при прибавлении щелочи определяли с помощью ионообменной смолы стирольного типа. Установлено, что увеличение размеров частиц может происходить как однородно, так и неоднородно. В р-рах и соках, содержащих в основном $[Cr^{3+}\text{-комплекс}]^{1+}$, размеры частиц увели-

чиваются неоднородно. Часть 4 см. РЖХим, 1956, 73651. С. Б.

76877. **Новый метод анализа дубильных веществ. Оникиенко А. Я.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 6, 111—115

Сделана попытка использовать для анализа дубильных в-в метод спектрального анализа. Были исследованы спектры поглощения в УФ-области (полученные с помощью спектрофотометра Бекмана) р-ров таннидов квебрахо, ивы, лабазника, дуба. Сравнение кривых поглощения и результатов хим. анализа показало, что дубящим свойствам таннидов соответствует полоса поглощения в области 250—280 $m\mu$. Интенсивность полосы поглощения в этой области характеризует дубящие свойства изученных таннидов. После использования экстракта в процессе дубления полосы поглощения ослабляются. Указано, что спектральный метод анализа дубильных в-в может заменить более дорогостоющий, длительный и трудоемкий метод хим. анализа. Р. К.

76878. **Корье для производства дубильных экстрактов. Лапиров-Скобло С. Я., Сиротов И. И.**. Науч. тр. Моск. лесотехн. ин-та, 1955, № 4, 299—319

Рассмотрены дубильные материалы промышленного значения — древесина дуба, кора ивы, ели и лиственницы. Установлено, что при доставке лесных материалов сплавом таннидность коры значительно понижается, а при последующем лежании до окорки потери увеличиваются. Добавление еловой древесины к еловой коре снижает содержание таннидов. Кол-во таннидов в коре уменьшается также от действия гнили, червоточины, глубокой плесени. Поверхностная плесень не влияет на таннидность корья. На основании исследований разработан ГОСТ на корье для произ-ва дубильных экстрактов. Р. К.

76879. **Переработка нележалого дубового сырья. Красухин М. Н., Михайлов А. Н.**, Легкая пром-сть, 1956, № 3, 31—33

Дубовые экстракты, полученные из нележалого сырья, имеют пониженные аналитич. показатели и худшие дубящие свойства, что выражается в понижении числа продуба кож, выдубленных этими экстрактами. Установлено, что доброкачественность дубового экстракта, выработанного из нележалого сырья, можно повысить изменением некоторых параметров технологич. режима. Максим. т-ра при экстрагировании нележалого сырья должна быть не выше 115°. При этом для улучшения использования сырья предлагается удлинить диффузионные батареи до 10 диффузоров. Рекомендуется также снизить т-ру экстрагирования лежалого сырья до 120°. Работа на длинных батареях позволит сделать это без ущерба для использования сырья. Р. К.

76880. **Некоторые кустарниковые и травянистые растения северных районов как новый дубильный материал. Соловьев И. А.**, Тр. Сибирск. лесотехн. ин-та, 1955, **10**, 7—10

Изучено содержание дубильных в-в 12 растений, наиболее распространенных в различных северных районах СССР. Показано, что некоторые из них, напр. толокнянка, черника и ряд других, содержат большое кол-во (20—21%) дубильных в-в. Эти растения могут играть существенную роль в развитии в северных районах произ-ва дубильных экстрактов и кожевенной пром-сти. Р. К.

76881. **Растительные дубильные материалы в Пакистане. Кора горана. Сайед Мустафизур Рахим** (Vegetable tanning materials in Pakistan goran bark. Syed Mustafizur Rahim), Tanner, 1955, **9**, № 8, 13—15 (англ.)

Описан растительный дубильный материал из коры растения горана, произрастающего в Пакистане и Индии. Перечислены способы, улучшающие цвет дубителя из коры горана с целью получения светлой кожи. Обсуждается высокое содержание солей в коре горана. Экстракт из коры горана рассматривается как заменитель экстракта из коры мимозы. Начало см. РЖХим, 1956, 73662. П. Ф.

76882. **Искусственные дубители из лесохимических фенолов. Тищенко Д. В., Уваров И. П.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 2, 9—11

Для выяснения зависимости между строением, мол. весом и свойствами синтанов были получены синтаны определенного хим. строения и испытаны их дубящие свойства. Показано, что хорошие синтаны могут быть получены из фенолов лесохим. происхождения. Синтаны, полученные из омыленных лесохим. фенолов, обладают высокими дубящими свойствами и могут полностью заменять растительные дубители или применяться в смеси с ними. Широкое внедрение энергохим. способов переработки отходов древесины даст пром-сти СССР неограниченный источник фенолов, что позволит наладить широкое произ-во высококачественных синтанов. Р. К.

76883. **Радиоактивные изотопы для изучения структуры искусственной кожи. Пчелин В. А., Колосова Г. И.**, Легкая пром-сть, 1956, № 4, 23—24

Для изучения структуры пласткожи применен метод радиографии, заключающийся в наблюдении за потемнением фотопластинки под действием излучения, прошедшего через испытываемый объект. При этом в местах скопления одного из компонентов или присутствия компонента с большим уд. весом происходит большее поглощение радиоактивного излучения и на фотопластинке этот участок получается более светлым. Менее плотные участки объекта получаются на пластинке более темными. В качестве источника β-частиц применяли изотоп таллия 204. Метод радиографии прост, не требует подготовительных работ; пробу рассматривают в естественном состоянии, не подвергая разрушению. Установлено, что для изучения структуры пласткожи можно также применить метод поглощения радиоактивного излучения. Кол-во излучения, которое проходит через образец, измеряют прибором с ионизационной камерой или счетчиком Гейгера. Результаты показали, что между толщиной образца и проницаемостью излучения существует линейная зависимость. Расположение прямых определяется составом образцов. Метод поглощения радиоактивного излучения, так же как и метод радиографии, может найти практическое применение в производстве исскуств. кожи. Р. К.

76884 К. **Основы химии и технологии кожи. Вудрофф** (Podstawy nauki o skórze. Woodroffe D. Flum z. ang. Państwowe Wydawnictwa Warszawa, 1953, s. 148, rys. 15, tabl. 13, Techniczne, 13 zł., 70 gr) (польск.)

76885 К. **Ускоренные методы химического анализа в промышленности заменителей кожи (теор. основы и практ. применение). Хорошая Е. С., Авилов А. А.** М., Гизлегпром, 1955, 152 стр., илл., 5 р. 90 к.

76886 Д. **Исследование влияния некоторых физико-химических факторов на процессы, протекающие при растительном дублении жесткой кожи. Блажис К. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н. Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1956

76887 Д. **Исследование ольховых таннидов. Шукис В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н. Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1956

76888 Д. **Исследования в области ускорения процесса сушки и вулканизации пласткожи. Шаповалова А. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1955

76889 П. **Усовершенствование процесса обезволашивания шкур** (Perfectionnements a l'épilage et au délai-

nage des peaux) [Soc. Rapidase]. Франц. пат. 1096450, 21.06.55 [Rev. techn inds cuir., 1935, **47**, № 8, 185—186 (франц.)]

Предложено при обезволашивании набухание в щел. среде заменить набуханием в кислой среде; это дает возможность наряду с быстрым обезволашиванием, сохранить качество дермы и волоса. После кислотного набухания, шкуры нейтрализуют до pH 6—8,5 в зависимости от природы применяемых ферментов. Сначала шкуры отмачивают обычным способом, а затем подвергают набуханию в кислой среде в течение 12—14 час. в ванне при pH 3—4. Лучше применять органич. к-ты: молочную, уксусную, масляную и пр. После промывки шкуры обрабатывают р-ром бикарбоната натрия или другой слабощел. соли, позволяющей получить в течение 2—5 час. синее окрашивание среза дермы бромтимолом. Затем шкуры погружают в ванну, содержащую ферменты и имеющую pH оптимальный для выбранных ферментов: 8—8,5 для панкреатина; 7—8 для диастазы бактериального происхождения; 6—7,5 для ферментов плесеней. В ванну добавляют некоторое кол-во антисептика. Шкуры обрабатывают при 18—38°. Чем выше т-ра, тем меньше длительность процесса обезволашивания. Если обработка ведется при т-ре ~ 37° происходит одновременно и мягчение шкуры. Пример. 100 *кг* шкур овец (сухо-соленой консервировки) отмачивают в течение 10 час., загружают в баркас, содержащий 1000 *л* р-ра уксусной к-ты (4—5 *г/л*) и смачиватель, жидкость перемешивают, загружают шкуры и вращают в течение нескольких минут, затем останавливают на 10—14 час. Шкуры промывают в проточной воде в течение получаса, заливают в баркас р-р бикарбоната (5 *г/л*) и через 3—4 часа заканчивают нейтр-цию. Готовят ванну следующего состава: бикарбонат натрия 4 *г/л*, протеолитич. диастаза 2 *г/л*, антисептик парахлорметакрезол 1 *г/л*; т-ра 20—24°. Через 36 час. обезволашивание заканчивается. Волос прополаскивают, сушат, а шкуры могут быть подвергнуты последующей обработке. Е. Л.

76890 П. Процесс производства кожи с применением сульфированного дубителя и конденсирующего средства из полигуаниларилалкилена. Надь (Leather manufacturing process using sulfonate tanning agents and poly-guanylarylalkene condensing agents. Nagy Daniel E.). Канад. пат. 506935, 2.11.54

Голье импрегнируют сульфированным дубителем и солью основного полигуаниларилалкилена в качестве конденсирующего средства, имеющего ф-лу: R[—(X)-C(Y)—R]n, где n — число от 1 до 10, X и Y — водород или углеводородные радикалы с 1—3 атомами C и R — моногуанидо- или монобигуанидозамещ. арилен (напр., фенилен). Обработка конденсирующим средством может проводиться после обработки дубителем. П. Ф.

76891 П. Составы для обработки кожи, содержащие кремнийорганические и циркониевые соединения. Хантер, Дадли (Organosilicon compositions containing zirconium compound and leather treated with same. Hunter Melvin J., Dudley Charles F.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2728736, 27.12.55

Составы содержат: 1) 15—50 вес.% циркониевых соединений общей ф-лы $Zr(OR)_4$ или растворимых в алифатич. углеводородах частичных гидролизатов этих соединений; R — алифатич. углеводородный остаток с менее чем 13 атомами C, или остаток алифатич. оксисоединения, содержащего менее 13 атомов C и менее 4 OH-групп; 2) 5—70 вес.% метилполиксилоксана, состоящего, главным образом, из триметилсилоксановых и SiO_2-остатков, причем, отношение метильных групп к атому Si от 1 : 1 до 2,5 : 1; 3) 15—80 вес.% полисилоксана, имеющего ф-лу $R'_nSiO_{(4-n)/2}$, где R^1 — алкил или алкенил с менее чем 6 атомами C, или одноядерный арил; n имеет среднее значение от 2 до 2,9 включительно. Каждый атом Si в полисилоксане связан, по крайней мере, с одним углеводородным остатком. Р. К.

76892 П. Пластицированный заменитель кожи. Джейн, Кропа, Дэй (Plasticized leather. Jayne David W., Kropa Edward L., Day Harold M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512202, 26.04.55

Заменитель кожи, являющийся полиэфиром — полиамидом, получают нагреванием: первичного моноалкилоламина ф-лы HO — Y — NH_2 (Y — 2-валентный ненасыщ. алифатич. углеводородный радикал с неразветвленной цепью), гликоля (напр., этиленгликоля, диэтиленгликоля или триэтиленгликоля), насыщ. алифатич. дикарбоновой к-ты, не образующей ангидрид при нагревании, и полифункционального соединения, напр., алифатич. многоатомного спирта, содержащего не менее 3 OH-групп, алифатич. полиамина, содержащего не менее 3 NH_2-групп, или алифатич. аминоспирта, содержащего не менее 3 OH- и NH_2-групп. Молярное соотношение дикарбоновой к-ты, моноалкилоламина, гликоля и полифункционального соединения от 1 : 0,4 : : 0,5 : 0,1 до 1 : 0,6 : 0,3 : 0,15. Этот кожеподобный продукт получают также нагреванием себациновой к-ты с моноэтаноламином и этиленгликолем в молярном соотношении от 1 : 0,4 : 0,5 до 1 : 0,6 : 0,3. Полученный продукт нагревают с диэтаноламином (молярное соотношение себациновой к-ты и диэтаноламина должно быть от 1 : 0,1 до 1 : 0,15) и отверждают. Р. К.

76893 П. Способ получения заменителя кожи из фибры. Шельд, Шельд (Verfahren zur Herstellung von Lederersatzmaterial aus Vulkanfiber. Scheld Ernst, Scheld Hermann). Пат. ФРГ 912629 31.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 266 (нем.)]

Высококачественную фибру, отличающуюся особенно высоким сопротивлением разрыву и изгибу, а также водо- и кислотонепроницаемостью, помещают в р-р, который вызывает ее набухание и содержит $CaCl_2$, простые эфиры целлюлозы, CH_2O и некоторое кол-во смеси частично омыляемых природных или синтетич. эфирных масел, содержащих ароматич. углеводороды — производные терпенов или эвгенола. Для повышения клейкости фибру затем обрабатывают дисперсиями сложных поливиниловых эфиров. М. А.

См. также: Дистилляционный аппарат Кьельдаля для определения азота 75479. Отбеливание кожи 76518; искусственная кожа 75152; роль пластмасс в кожевенной пром-сти 76368; обработка сточных вод кожевенных з-дов 75861

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

76894. Инъекционное упрочнение и уплотнение грунта с помощью гелей кремневой кислоты. Нейман (Injektionen zur Bodenverfestigung und Abdichtung mit Silikatgelen. Neumann Hans), Bautechnik, 1956, **33**, № 6, 212—215 (нем.)

Обзор. Рассмотрен метод Джустена (1), основанный на последовательном введении конц. р-ров натриевого растворимого стекла с большим содержанием кремнекислоты и $CaCl_2$ и другой метод (2), при котором вводится разб. р-р растворимого стекла, содержащий Na_3AlO_3. Обсуждаются достоинства и недостатки 1 и 2 методов и механизмы гелеобразования. Приведены данные о степени уплотнения и упрочнения грунтов и указаны области применения 1 и 2 методов. Библ. 7 назв. И. С.

76895 П. Способ каталитического связывания свободного кислорода в газах, содержащих свободный

водород и сероводород (Method for catalytic binding of free oxygen in gases containing free hydrogen and hydrogen sulphide) [Svenska Skifferolje Aktiebolaget]. Англ. пат. 719791, 8.12.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, 1752 (англ.)]

Свободный O_2 удаляется из промышленного газа, содержащего H_2 и H_2S пропусканием при <450° (<250°) над катализатором газа со скоростью 100—2000 (600—1800) *л/час* на *кг* катализатора, состоящего из носителя (Al_2O_3, SiO_2-геля, $Al_2O_3 — SiO_2$ и (или) MoO), содержащего Cr- и (или) Mo-катализатор (предпочтительно сульфид) и активатор — один из металлов: Co, Ni, Fe, Cr, U и (или) V (отношение металла к носителю, Mo-катализатору и активатору выражается соответственно: 10 : 0,5—15 : 0,5—1 : 5). В. Б.

76896 П. Способ удаления кислорода из сырого газа, содержащего сероводород, кислород и свободный водород. Хаммар (Sätt att borttaga fritt syre ur en rågas, som innehåller fritt väte och svavelväte samt syre. Hammar C. G. B.), [Svenska Skifferolje A B]. Швед. пат. 148333, 4.01.55

Предложен способ удаления O_2 (каталитич. р-цией его с H_2) из сырого газа, содержащего H_2, H_2S и O_2, причем O_2 в этом газе находится в конц-ии, превосходящей крит. конц-ию для данного катализатора. Для проведения р-ции неочищ. газ разбавляют газом, конц-ия O_2 в котором значительно ниже крит. (см. РЖХим. 1956, 24416). Эту газовую смесь пропускают над катализатором при 150—350°. При высоких конц-иях O_2 возможно проводить многоступенчатое разбавление для снижения т-ры катализатора. К. Г.

76897 П. Сенсибилизированный порошок магния и способ его получения. Кларк (Sensitized magnesium powder and method of producing same. Clarke Richard G.), Пат. США 2718463, 20.09.55

Порошкообразные или чешуйчатые частицы Mg, обладающие при нормальной т-ре и атмосферном давлении пирофорными свойствами, обрабатывают 30—90 сек. разб. р-ром NH_4OH (уд. в. 0,9508). Затем р-р быстро отделяют и порошок сушат в слое ⩽ 25 *мм* при 65—100°. Скорость сгорания, обработанного таким образом материала, существенно увеличивается. Сенсибилизируемый порошок может быть покрыт тонким слоем фуксина. Л. Х.

76898 П. Люминесцентный состав. Матида, Накаяма (螢光體・町田光作，中山正夫) [日本電氣化學株式會社， [Нихон Дэнки Кагаку Кабусики Кайся]. Япон. пат. 2824, 24.05.54

Смесь (в *г*): $Cd_3(PO_4)_2$ 158, $CdSO_4$ 10—30, $MnHPO_4$ 1—5 и Sn 1—10 нагревают необходимое время при 700—1200° в электрич. печи. К. К.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4413в.

76899 П. Люминесцентный экран и способ его изготовления. Класенс, Вингерхутс (Lumineszierender Schirm und Verfahren zur Herstellung eines solchen Schirmes. Klasens Hendrik Anne, Vingerhoets Antonius Wilhelmus) [N. V. Philips' Gloeilampenfabriken]. Пат. ФРГ 929891, 4.07.55

Люминесцентный экран (для трубок Брауна, рентгеновских трубок и т. д.) изготовляют из люминофоров (напр., вольфрамата Mg), кристаллы которых имеют форму удлиненных призм. Все кристаллы, образующие экран, расположены так, что их длинные ребра параллельны друг другу и перпендикулярны подложке, благодаря чему достигается выигрыш в яркости экрана. Для этого осаждают электрофорезом на подложку люминофор, суспендированный в каком-либо диэлектрике (бензол, толуол). Кристаллы располагаются вдоль электрич. поля, направленного перпендикулярно поверхности электродов, одним из которых является подложка экрана. Для закрепления люминофора на подложке в суспензию добавляют эфир целлюлозы. М. Ш.

76900 П. Способ получения люминесцентного вещества, состоящего из фосфата бария, активированного оловом (Verfahren zur Herstellung eines mit Zinn aktivierten Bariumphosphatleuchtstoffs) [The General Electric Co. Ltd]. Пат. ФРГ 935494, 24.11.55

Смесь $BaHPO_4$ (**I**) с Sn или его соединениями (**II**) или смесь **I** и **II** с добавками $BaCO_3$ (**III**) или $(NH_4)_2HPO_4$ прокаливают в три стадии при 600—1100°. 1-я и 3-я прокалка производятся на воздухе, 2-я в восстановительной атмосфере (H_2). **II** вводится в кол-ве до 10 вес.% (лучше 1—2%). **II** может быть добавлен в виде р-ра к р-ру соли бария и осажден совместно с **I**. Люминофор может быть получен также смешением сухих солей $Ba(PO_3)_2$ и BaP_2O_7 или $BaCO_3$ и $(NH_4)_2HPO_4$ с **II** при последующем их прокаливании. В зависимости от состава и т-ры прокаливания в восстановительной среде люминофор может находиться в 4 модификациях, дающих люминесценцию различного цвета (синюю, зеленую, красную, белую). М. Ш.

76901 П. Люминесцентный экран в электрических установках (Leuchtschirme in elektrischen Vorrichtungen) [Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.]. Пат. ФРГ 921011, 6.12.54, [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6821 (нем.)]

Люминесцирующее в-во состоит из «галогенфосфата» общей ф-лы: $3Me_3(PO_4)_2 \cdot 1Me^1L_2$, где Me и Me^1 — одинаковые или разные 2-валентные металлы, более половины которых составляют Ca и Sr, а L — одинаковые или разные атомы галоидов, более половины которых составляют атомы F, Cl или Br. В качестве активирующей добавки вводится 2—6 вес.% Sb или 0—10% фосфата Mn. Примеры: $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$; $12Ca_3(PO_4)_2 \cdot 3CaF_2 \cdot CaCl_2$; $6Ca_3(PO_4)_2 \cdot 6Sr_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 \cdot CaCl_2 \cdot SrF_2 \cdot SrCl_2$; $6Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2CaBr_2$. В. Л.

76902 П. Состав для обработки тормозной ленты. Тейт (Compound for conditioning brake lining. Tate Brack F.). Пат. США 2721842, 25.10.55

Для устранения скрипа и захвата тормозной ленты предлагается паста, состоящая из объемн. ч.: Fe_2O_3 1—3, графита 1—3 и фуллеровой земли 1—3, которые смешиваются и разбавляются водой (до консистенции жидкой пасты). Лучшим считается состав, содержащий равные объемн. ч. графита, фуллеровой земли и Fe_2O_3. Паста наносится на тормозную ленту шпателем, щеткой или тряпкой слоем толщиной ~ 0,4 *мм*. Н. П.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

76903. Наши современные представления об электрохимическом механизме коррозии. Часть I. Шварц (Unsere heutige Vorstellung vom elektrochemischen Mechanismus der Korrosion, I. Teil. Schwarz W.), Metall, 1956, **10**, № 11-12, 513—519 (нем.)

Путем построения кривых для скорости отдельных электродных процессов рассмотрен механизм установления равновесного потенциала изолированного электрода. Обсуждается поведение металла при одновременном протекании на его поверхности двух пар сопряженных электрохим. процессов в случае коррозии с выделением водорода или при восстановлении — кислорода. Показано влияние состава р-ра на потенциал и скорость коррозии, механизм которой трактуется в свете электрохим. кинетики. А. Ш.

76904. Коррозия. Кроссетт (Corrosion. Crossett

J. W.), Mod. Railroads, 1955, **10**, № 12, 113, 115—116 (англ.)

Приведены результаты исследования явлений коррозии (К) оборудования на ж.-д. транспорте и мероприятий по уменьшению К. За 1953 г. стоимость ремонта оборудования, поврежденного К, составила 410 млн. долларов. Наблюдалась К вагонов-холодильников, оборудованных бункерами, охлаждаемыми рассолом. Найдены нетоксичные замедлители коррозии, которые, будучи добавлены в кол-ве 2% от кол-ва добавленной соли, уменьшают К на 85—90%. Была также уменьшена К системы охлаждения воды дизельных локомотивов. Рекомендуется применение защитных покрытий, описаны способы подготовки поверхности и возможные случаи применения катодной защиты. Я. Л.

76905. К механизму газовой коррозии стали. Жук Н. П., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1173—1176

В письме автора в редакцию Журнала физической химии указывается, что в большинстве статей сборника Ученые записки ЛГУ 1954 г. допущены ошибки при обработке опытных данных, которые привели к заключению, что газовая коррозия железа и сталей в атмосферах H_2S, CO_2, H_2O (пар) и т. д. подчиняется закону квадратичной параболы, что равносильно признанию чисто диффузионного контроля. Проведенный автором пересчет этих опытных результатов привел его к заключению, что в большинстве случаев коррозия протекала по параболич. закону с показателем, меньшим чем 2, что свидетельствует о диффузионно-кинетич. контроле процесса. Р. А.

76906. Строение внутренней поверхности окисленного железа. Сифферлен, Коллонг (Sur la structure de l'interface d'oxydation du fer. Sifferlen Raymond, Collongues Robert), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 22, 2167—2169 (франц.)

Результаты микрографич. изучения поверхности раздела металл-оксидная пленка у окисленного смесью водяного пара с водородом Fe очень высокой степени чистоты (99,8% Fe). Т. Ш.

76907. Определение методом электронной диффракции строения окисных слоев на поверхности железа. Моро, Бардолль (Détermination par diffraction électronique de la constitution des films d'oxydes formés à la surface du fer. Moreau Jean, Bardolle Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 5, 524—526 (франц.)

Изучение методом электронной диффракции строения окисных слоев, образующих цвета побежалости на поверхности Fe при 250—700°. Т. Ш.

76908. Коррозия магния. III. Об антикоррозионном поведении ионов, в частности нитрата, хромата и бихромата. IV. Влияние концентрации раствора хлористого калия. V. О соотношении между реакциями со свободной и связанной водой в растворах хлористого калия. Вада (マグネシウムの腐蝕反應・(第3報.防蝕性イオン，特に硝酸イオン，クロム酸イオン及び重クロム酸イオンの作用について・第 4 報・鹽類，特に鹽化カリウムの濃度の影響について・第 5 報・鹽化カリウムの水溶液における自由水應反と水和水反應との關係について・和田悟朗)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 279—282; № 7, 746—753 (япон.)

Коррозионное поведение Mg в 2 н. KNO_3, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ и некоторых других электролитах при 25 и 50° показывает, что вследствие вторичных процессов восстановления ионов NO^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, выделяющимся водородом его объем не может служить истинной мерой скорости коррозии в указанных р-рах. Предложена электрохим. методика изучения механизма действия указанных ионов, состоящая в снятии кривых зависимости силы тока пары Mg — Pt от времени. По степени антикоррозионного действия различные ионы располагаются в ряд $Cr_2O^{2-} > CrO_4^{2-} > NO_3^- > SO_4^{2-}$. Автором установлены следующие закономерности скорости коррозии Mg в р-рах KCl: постоянство скорости коррозии v во времени; возрастание v при увеличении конц-ии р-ра; линейное соотношение между $\lg v$ и $1/T$, согласно которому рассчитаны значения E — энергии активации р-ции коррозии; уменьшение E по мере увеличения конц-ии KCl. Коррозия Mg идет двумя путями вследствие прямого вытеснения H_3O^+-ионов и разложения молекул воды по ур-нию $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + H_2$ (1). Р-ция (1) преобладает в ненто и щел. р-рах. Общую скорость процесса определяет кинетика наиболее медленно идущего разложения промежуточного продукта $Mg \cdot 2H^+$, рассчитывая конц-ию которого, автор приходит к выражению $v = k_x [H^+]^2$ (2), где $[H^+]$ означает конц-ию Н-ионов возле корродирующей поверхности Mg. Эта величина не зависит от pH р-ра, так как определяется произведением растворимости $Mg(OH)_2$, но на нее оказывают влияние посторонние катионы и анионы, присутствующие в р-ре. Для р-ра KCl, насыщ. $Mg(OH)_2$, ионная сила совпадает с нормальностью N, р-ра KCl, так как H^+ и OH^--ионы находятся в весьма малой конц-ии. Это дало возможность константу ур-ния (2) представить в виде $\ln k = \ln k_0 + 2A\sqrt{N}$ (3). Соответственно этому для энергии активации р-ции (1) получается ур-ние $E = E_0 - \text{const}\sqrt{N}$ (4), которое приближенно экспериментально подтверждается автором. Константа E_0, отвечающая энергии активации коррозии в чистой воде, равна 13,3 *ккал/моль*. При весьма малой конц-ии KCl E убывает вместе с уменьшением конц-ии и в действительности для чистой воды $E_0 = 4{,}1$ *ккал/моль*. Ф-ла (4) относится к р-ции 2-го типа и потому теряет смысл при переходе к весьма разб. р-рам. В общем случае кинетика процесса (1) определяется р-цией Mg с молекулами как свободной, так и связанной воды. Рассматривается соотношение между скоростями р-ций Mg в нейтр. или щел. р-ре со свободными молекулами воды (1) и связанной водой (2) (входящей в состав гидратных оболочек ионов), соответственно обозначаемыми v_0 и v_1. Общая скорость коррозии Mg $v = v_0 + v_1$. Так как раздельное определение величин v_0 и v_1 невозможно, то автор определяет v_0, используя аналогию между понижением упругости пара над водн. р-ром и величиной v_0. В обоих этих случаях играют роль только свободные молекулы воды; и с увеличением конц-ии р-ра v_0 будет уменьшаться так же, как и упругость пара. Для р-ров KCl эта зависимость выражается ур-нием $v_{0(N)} = (1-0{,}00345\,N)\,v_0$ (5), где $v_{0(N)}$ — скорость р-ции в р-ре, конц-ия которого равна N, v_0 — скорость при $N = 0$. На основании таким путем рассчитанных значений v_0 и v_1 для р-ров KCl в области конц-ий $N/32 - 2/N$ и при 20, 30, 40° автор устанавливает зависимость от конц-ии общей E и р-ции (2) E_1, а также соотношение между величинами v_0 и v_1. В области $N > 1/8$ величины E и E_1 близки между собою и убывают пропорционально. $\sqrt{N}$. При малых конц-иях E определяется энергией активации р-ции (1), близкой к 4 *ккал/моль*, в бóльшей степени, чем величиной E_1. Поэтому в $N/8$-р-ре E достигает максимума. Зависимость от конц-ии v практически полностью определяется изменением v_1, поскольку изменения v_0 относительно очень малы, при этом величина $v_1/v_0 + v_1$ для р-ров с $N > 1$ достигает 0,8—0,9. Повышение т-ры вследствие различий энергии активации р-ций (1) и (2) приводит к увеличению доли 1-го процесса для р-ров с $N < 2$. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 38270. А. Ш.

76909. Влияние структуры свинца на коррозию его в серной кислоте. Дасоян М. А., Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 6, 863—866

На основании результатов структурного анализа и коррозионных испытаний установлена связь между диспергированием структуры Pb и Pb-Sb-сплава и их коррозионной стойкостью в H_2SO_4. Показано, что такие модифицирующие добавки, как Ca, Ag, а также металлоиды S и Te, существенно измельчают структуру Pb и замедляют его коррозию в H_2SO_4. Добавки же Sn, Na, Bi, Li, K и Zn не диспергируют структуры Pb и не влияют заметно на ход его кристаллизации, но ускоряют коррозию Pb. Ag в кол-ве 0,3% вдвое замедляет растворение Pb-Sb-сплава в H_2SO_4 при его анодной поляризации. Высокие защитные свойства Ag установлены также при испытании 8%-ного Pb-Sb-сплава и того же сплава с добавкой 0,25% Ag в стартерных аккумуляторах. М. К.

76910. **Примечания к объяснению межкристаллитной коррозии Cr-Ni-стали. Чигал, Пражак** (Příspěvek k vysvětlení mezikrystalové korose oceli Cr-Ni. Čihal Vladimír, Pražák Milan), Hutnické listy, 1956, **11**, № 4, 225—230 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

76911. **Исследование склонности стали ЭЯ1Т к коррозионному растрескиванию в растворе сероводорода. Никифорова В. М., Решеткина Н. А.** В сб.: Влияние коррозионных сред на прочность стали. М., Машгиз, 1955, 79—102

Сталь ЭЯ1Т, закаленная с 1200° и отпущенная при 500, 600, 700 и 800° с выдержкой при каждой т-ре в течение 2, 10 и 100 час., исследовалась в р-ре H_2S. Установлено, что по общей коррозионной стойкости в насыщ. р-ре H_2S сталь ЭЯ1Т относится ко II и III группам стойкости (ГОСТ 5272-50). Склонность к коррозионному растрескиванию в насыщ. р-ре H_2S определялась 2 методами, описанными ранее: ускоренным (РЖХим, 1956, 49494) и методом длительной коррозионной прочности (РЖХим, 1956, 56875). ЭЯ1Т в закаленном и отпущенном состоянии имеет значительную склонность к разрушению вследствие коррозии под напряжением в среде H_2S. В зависимости от режима термообработки трещины могут иметь внутрикристаллитный, межкристаллитный и смешанный характер. Характер трещин зависит от характера распределения α-фазы. Насыщ. водн. р-р H_2S наводораживает указанную сталь. Образование трещин в результате коррозионного растрескивания как в среде H_2S, так и при искусств. наводораживании происходит в основном во время пластич. деформации, т. е. в тот период, когда в ЭЯ1Т происходят структурные превращения. Высказано предположение, что возникновение трещин при коррозии под напряжением у стали ЭЯ1Т в среде H_2S является следствием интенсивного выделения избыточного водорода из α-фазы в момент ее возникновения по плоскостям скольжения при пластич. деформации. И. Л.

76912. **Механизм коррозионного растрескивания в Mg-сплавах. Прист, Бек, Фонтана** (Stress-corrosion mechanism in a magnesium-base alloy. Priest D. K., Beck F. H., Fontana M. G.), Trans. Amer. Soc. Metals, 1955, **47**, 473—492 (англ.)

Механизм коррозионного растрескивания Mg-сплавов, содержащих (в %): Al 6, Zn 1 и Mn 0,2, изучался в р-ре 3% NaCl + 3% K_2CrO_4 при комнатной т-ре. Изучалось влияние термич. обработки, ориентации кристаллов, наложения тока и величины pH. М. М.

76913. **Сквозная коррозия и качество стали. Детерман** (Lochfraßkorrosion und Stahlqualität. Determann H.), Hansa, 1956, **93**, № 12-13, 538—540 (нем.)

Рассмотрены причины возникновения сквозной коррозии (СК) наружной обшивки кораблей, перевозящих нефть и нефтепродукты, а также меры для уменьшения этого вида коррозии. Отмечена значительно меньшая агрессивность сырой нефти по сравнению с нефтепродуктами. Указано на увеличение СК при резкой неравномерности состава стали, а также при местных нарушениях пассивной пленки. Предполагается возможность легирования стали добавками, выделяющимися при местной коррозии и проявляющими местное замедляющее коррозионное действие. Отмечена непригодность применения для обшивки судов нержавеющих сталей, а также плакированных медью железных листов. Уменьшение СК, по мнению автора, может быть достигнуто не за счет материала обшивки, а путем ряда других мер. Я. Л.

76914. **Механизм нитевидной коррозии. Слейбо, Гротир** (Mechanism of filiform corrosion. Slabaugh W. H., Grotheer Morris), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 5, 1014—1016 (англ.)

Термином нитевидная коррозия (НК) названо явление образования тонкой нити продуктов коррозии, наблюдаемое под пленкой лака или краски для некоторых металлов во влажных условиях. Испытание стальных образцов, покрытых прозрачным лаком, при длительной экспозиции на воздухе при комнатной т-ре и 65% относительной влажности показало, что под пленкой происходило образование таких нитей шириной 0,5 *мм* и растущих на 2—3 *мм* в неделю. По отношению к твердым продуктам коррозии нити и к металлу головка растущей нити анодна. Она содержит высококонцентрированный р-р солей Fe^{2+}; твердые продукты коррозии, образующие нить, состоят из гидроокиси Fe^{3+}. Высказан следующий взгляд на природу НК. Первичная стадия НК — проникновение влаги из окружающей атмосферы под пленку лака или краски. Эти зоны становятся в дальнейшем очагами активной коррозии, благодаря которой в них резко повышается конц-ия р-ра. Высокая конц-ия р-ра солей в головке нити делает возможным дальнейшее проникновение влаги сквозь пленку за счет осмотич. сил. Пленка при этом играет роль полупроницаемой перегородки. Такое проникновение р-рителя вызывает увеличение объема головки нити путем постепенного подрыва пленки на границе с металлом и, следовательно, рост нити. Твердые продукты коррозии в нити образуются вследствие окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и осаждения гидроокиси на катодных участках с повышенной щелочностью. А. Ш.

76915. **О коррозионной стойкости Cr-Ni-сталей (18-8) в водных растворах, содержащих галоиды. Кариус** (Beitrag zur Kenntnis des Korrosionsverhaltens der austenitischen 18/8-Cr/Ni-Stähle in Halogene enthaltenden wäßrigen Lösungen. Carius C.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 5, 246—247 (нем.)

Изученные три марки малоуглеродистых хромо-никелевых сталей типа 18-8, различавшиеся по содержанию Mo (0,3—5,2%) и Ni (10,0—15,1%), после закалки от 1050° в воду в 10^{-4} н. KCl, чистой воде (pH 7) и 1 н. H_2SO_4 обнаружили потенциал кислородного электрода, что служит, по мнению автора, признаком пассивного состояния стали, поскольку Fe-ионы совсем не переходят в р-р. Ионы галоидов нарушают нормальное течение коррозионного процесса, и сталь уже не может обладать в таких р-рах функцией O-электрода. Указанные нарушения были установлены на кривых потенциал — время в р-рах NaCl, KCl, NaF, и были исследованы путем снятия поляризационных кривых в этих р-рах. Полученные поляризационные характеристики позволяют объяснить коррозию сталей (местная коррозия) и их стойкости в присутствии ионов галоидов. А. Ш.

76916. **К вопросу о воздействии цинка на систему железо — карбид железа. Крос** (Bemerkungen über den Zinkangriff auf das System Eisen-Eisenkarbid. Kroos W.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 6, 187—188 (нем.)

При воздействии расплавленного Zn на малоуглеродистую сталь происходит его взаимодействие с карби-

дами железа и образуется гартцинк; с ферритом Zn медленно взаимодействует. При повышении т-ры взаимодействие Zn со сталью становится более интенсивным. Лучшее качество покрытия получается при сухом цинковании, так как время нахождения стали при этом методе в расплавленном Zn меньше, чем при мокром методе, и на поверхности стали не образуется хрупкого слоя сплава Zn с железом. Указывается, что для изготовления ванн горячего цинкования применяют железо, не реагирующее с Zn (D. R. P.). Стойкость материала ванны может быть также повышена применением стали, в которой карбиды железа переведены в графит. На коррозионную стойкость материала ванны отрицательно влияет относительно высокое содержание Al в цинковальной ванне. М. К.

76917. Коррозия, образование трещин и эрозия наружной поверхности конденсаторных трубок из медных сплавов. I часть. Нотинг (Korrosion, Rißbildung und Erosion an der Außenfläche von Kondensatorrohren aus Kupferlegierungen, I. Teil. Nothing F. W.), Metall, 1956, **10**, № 11-12, 520—523 (нем.)

Указаны составы принятых в Германии марок Cu-сплавов, предназначенных для изготовления конденсаторных трубок (КТ) в различных системах. Приводится ряд примеров коррозионных разрушений, вызываемых действием агрессивной среды на наружную поверхность КТ. Рекомендуемые способы защиты от коррозии: а) устранение из конденсата растворенных газов, часто являющихся главной причиной коррозии (H_2S, SO_2, CO_2, O_2, летучие органич. в-ва); б) добавление к котловой воде аммиака или аминов для понижения коррозии теплообменников, вследствие повышения pH конденсата; в) добавление N_2H_4 для связывания O_2 в котловой воде; г) целесообразно применение КТ, наружная и внутренняя стенка которых изготовлены из различных, правильно подобранных материалов. А. Ш.

76918. Изучение коррозии подогревателей воздуха котлов, работающих на жидком топливе. Лиз (An investigation into the air-heater corrosion of oil-fired boilers. Lees B.), J. Inst. Fuel, 1956, **29**, № 183, 171—175 (англ.)

Приведены результаты определения скорости коррозии металла трубок подогревателей воздуха котлов, работающих на жидком топливе, а также данные исследований по разработке методов снижения износа подогревателей воздуха и накипеобразования в них. Указывается, что износ подогревателей воздуха может быть значительно снижен при увеличении содержания CO_2 в дымовых газах до 13—14°. Приведен общий вид и описание прибора, служащего для определения конц-ии твердых горючих материалов в дымовых газах. М. К.

76919. Конструкционные материалы, стойкие против водородной коррозии. Мортон (M-O-C for hydrogen. Morton B. B.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 3, 164—166 (англ.)

В произ-ве водорода с целью предохранения аппаратуры от растрескивания и обезуглероживания наиболее часто применяются нержавеющая сталь типа 310 (25% Cr, 20% Ni), Cr-Ni-сталь (35% Ni, 20% Cr) и высоконикелевый сплав (79% Ni, 15% Cr), обладающие высокой жаростойкостью. Топливо не должно содержать серы, так как наличие в газе SO_2 может вызвать коррозию Ni. В этом отношении сталь 310 является наиболее пригодной, однако в ней в некотором интервале т-р может наблюдаться выделение хрупкой σ-фазы, что ухудшает механич. прочность металла. Атомарный водород, проникая в металл, может вызвать обезуглероживание и растрескивание его. Степень воздействия водорода на металл зависит от парц. давления и т-ры его, а также от т-ры металла. Для борьбы с обезуглероживанием желательно введение в сталь карбидообразующих элементов (V, Mo, Ti, W, Cr). Атомарный водород в пустотах и трещинах в металле может подвергаться рекомбинации, образуя молекулярный водород и создавая высокое давление внутри трещины или пустоты, может вызвать разрушение металла, которое облегчается в случае наличия в металле внутренних напряжений. Р. А.

76920. Некоторые замечания по защите от коррозии на судах. Вельман (Einige Bemerkungen zum Korrosionsschutz auf Schiffen. Wellmann E.), Hansa, 1956, **93**, №12-13, 556—559 (нем.)

Рассматриваются основные факторы, влияющие на процессы коррозии морских судов. Указывается, что ускорение коррозии котлов вызывается наличием в топливе серы, которая при сгорании образовывает SO_2 и SO_3. Также опасно понижение т-ры выхлопных газов, так как уже при 150—180° имеет место конденсация, усиливающая коррозию, поэтому нецелесообразны сильное охлаждение выхлопа или слишком низкая т-ра охлаждающей воды. Т-ра должна быть не ниже 60°, тогда как выхлоп должен иметь т-ру не ниже 180°. Для защиты внешней поверхности корпуса судов рекомендуются краски на основе фталевых и полиэфирных смол. Для морских судов с малой скоростью движения, таких как доки, понтоны, применяют бесфенольные битумные покрытия. Большую роль при окраске играет хорошая подготовка поверхности. Наилучшее качество дает пескоструйная очистка при крупности песка 0,5—1 *мм*. Также хорошие результаты дает огневая очистка восстановительным пламенем. При отсутствии обрастания лучшей защитой было бы покрытие цинком, наносимое распылением при расходе цинка $\geqslant 400$ *г/мг*, согласно DIN 50961. Для борьбы с коррозией применяются также Zn- и Mg-аноды в системе катодной защиты. Zn должен быть или высокой чистоты (99,99%-ный) или в сплаве с 1% Mg. Для защиты многих стальных деталей и узлов, не подверженных прямым механич. воздействиям, с успехом применяется покрытие «цэлит», изготовляемое на основе минер. масла. Для защиты легких металлов используется элоксация, т. е. электрохим. анодирование. Для защиты легких сплавов применяются и бесфенольные битумные покрытия, срок работы которых бывает обычно 1,5—2 года. В последнее время все чаще для окраски стали применять ингибированный праймер — грунтовку. Сообщается о создании Европейской федерации по коррозии из представителей 8 стран и 30 технич. исследовательских организаций. В. П.

76921. Повреждения медных труб на судах. Вальбаум (Über die Korrosion von Schiffsseewasserleitungen aus Kupfer. Wallbaum H. J.), Hansa, 1956, **93**, № 12-13, 547—550 (нем.)

Рассматриваются вопросы коррозии медных трубопроводов на судах. Указывается, что стойкость Cu по сравнению с другими металлами в морской воде основана на ее благородном потенциале и на защитном действии окисных пленок, образующихся на ее поверхности. Защитная пленка при своем росте вызывает потери металла ~10 *мг/дм²*, что отвечает разрушению металла на глубину ~ 0,04 *мм/год*. Приводится таблица скорости коррозии для Cu и ряда ее сплавов. Указывается на опасность обесцинкования латуней, которая зависит от содержания Zn и которая начинается при 20% Zn, достигая максимума для α, β-латуней. Опасность обесцинкования устраняется добавлением самых небольших кол-в As, Sb или P. При содержании в сплаве 30% Zn достаточно добавление указанных элементов всего в кол-ве сотых процента. Ускоренная коррозия обычно наблюдается в водах гаваней, вероятно, из-за загрязнений их серой. Указывается на ускорение коррозии частыми сменами действующих сред: морской воды и воздуха, а также на конц-ию коррозионных разрушений у границы воздух — вода. В этих

условиях наиболее стойки As-бронзы с содержанием As 0,4%. На стойкость Cu и ее сплавов большое влияние оказывает т-ра, с повышением которой скорость коррозии увеличивается. В движущейся морской воде, помимо коррозии, имеют место также и эрозионные явления, вызываемые ударами пузырьков воздуха. Приводятся значения крит. скорости движения морской воды для различных Cu-сплавов, при которых может иметь место эрозия. Значения крит. скоростей изменяются для различных сплавов от 1,8 до 4,5 *м/сек* и лишь для Sn-бронзы составляет 20 *м/сек*. По DIN 1785 и DIN 17664 рекомендуются для труб, транспортирующих морскую воду, Cu-Ni-сплавы. Устранение эрозии в трубах может осуществляться или путем конструкционных мероприятий или путем применения более стойких материалов. Приводятся сведения из иностранной техники (Англия и США) о рекомендуемых сплавах для судовых трубопроводов. В. П.

76922. Три способа борьбы с сероводородной коррозией. Баккенсто, Дру, Стейплфорд (Three ways to fight H_2S corrosion. Backensto E. B., Drew R. D., Stapleford C. C.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 44, 104—106 (англ.)

Результаты испытаний углеродистых, Cr, Cr-Ni-сталей и Al-покрытий в средах, содержащих H_2S 0,002—1,0 об. %, при т-ре среды от 260 до 704° и давлении водорода 0—35 *ати* показали, что скорость коррозии (СК) указанных сталей возрастает с увеличением конц-ии H_2S. Наиболее коррозионностойкими являются Cr-Ni-стали. Не установлено существенной разницы в СК углеродистых сталей и сталей с содержанием Cr до 5%, а в некоторых случаях до 9%. Большое влияние на СК сталей оказывает т-ра среды. При т-рах среды до 537° СК возрастает с повышением т-ры и достигает максимума при 537—649°. Результаты испытаний Al-покрытий, полученных различными способами, показали, что коррозионностойкими являются покрытия, полученные только диффузионным способом. Результаты испытаний позволили защитить оборудование термокаталитич. риформинга: был установлен скруббер для снижения содержания H_2S в газе повторного цикла, вся теплообменная аппаратура была алитирована, узлы реактора, наиболее подверженные коррозии, были заменены на детали, изготовленные из нержавеющей стали типа 18-8. Последующий осмотр оборудования, проведенный после 55 дней эксплуатации, показал, что оно находилось в хорошем состоянии. М. К.

76923. Что происходит при коррозии в $H_2 + H_2S$. Баккенсто, Дру, Стейплфорд (What happens in H_2-H_2S corrosion. Backensto E. B., Drew R. D., Stapleford C. C.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 1, 147—150, discuss. 150—151 (англ.)

Изучалось коррозионное поведение в смеси $H_2 + H_2S$ при различных условиях т-ры и общего давления сталей следующих марок: простые углеродистые, хромистые, содержащие 2,25—16,0% Cr, хромоникелевые 18/8, 25/12 и 25/20. Учитывалось влияние конц-ии H_2S, т-ры, общего давления, времени выдержки образцов, % Cr в стали на скорость коррозии (СК), выраженную в линейных единицах. С увеличением конц-ии H_2S СК возрастает. Увеличение % Cr в интервале 7—16% приводит к резкому снижению СК; кривая в зависимости от т-ры СК образует пологий максимум. Сделан вывод о защитном действии сульфидных пленок, образующихся на поверхности образцов уже при 0,006% H_2S в смеси. Рекомендованные способы защиты от газовой коррозии этого типа: применение Cr-Ni-сталей, снижение % H_2S в смеси; защитные Al-покрытия, наносимые горячим способом. А. Ш.

76924. Случай утечки кислоты из свинцовых камер. Валло, Сальмон (Une cause de fuite d'acide dans les chambres de plomb. Vallaud A., Salmon P.), Corros. et anticorros, 1956, **4**, № 4, 135—138 (франц.)

Описан случай утечки к-ты из Pb-камер через отверстия, проделанные насекомыми *Sirex* (*Urocérus*) *gigas* L. из семейства перепончатокрылых, встречающихся в областях с хвойными лесами. Эти насекомые кладут яички в стволы хвойных деревьев. Впоследствии появившиеся личинки, рост и жизнь которых продолжаются в течение 1—3 лет, протачивают ходы в древесине. Личинка, стремясь выйти наружу, просверливает отверстия диам. 5—8 *мм* на Pb-листах, соприкасающихся со строительным лесом. Для предотвращения этого явления рекомендуются предварительное пропаривание и сушка материалов из хвойных пород, предназначенных для соприкосновения с оборудованием из Pb. Более радикальным средством является применение инсектицида, в частности диэлдрина, который наносится на древесину распылением, кистью или погружением. Наилучшее проникновение инсектицида в древесину обеспечивается при использовании нефтяных р-рителей. Я. М.

76925. Коррозия стали в почве. Аррениус (The corrosion of steel in soil. Arrhenius O.), Tekn. skr. (sver.), 1956, № 159, 19 pp. (англ.)

Приводятся данные 14-летних натурных коррозионных испытаний стали, проводившихся в США в почвенных условиях. В результате обработки данных по трем группам почв, распределенных по их кислотности (значения pH), построена кривая зависимости коррозионной активности почвы от ее уд. сопротивления, которая имеет вид гиперболы. Соответственно этой кривой предложена ф-ла, связывающая указанные величины. Значение постоянной в этой ф-ле для почв США было выведено равным 300 000. Приведенные данные позволяют сделать выводы, что уд. сопротивление почвы оказывает решающее влияние на коррозионную активность почвы. Увеличение кислотности почвы также увеличивает скорость коррозии (СК), причем для кислых почв (pH 5—6) на 30%, а для очень кислых (pH ниже 5) на 55%. При низких сопротивлениях почвы влияние pH на СК значительно меньше, чем при больших сопротивлениях. Влажность почвы также связана со СК. Приведены также данные коррозионных испытаний в почвенных условиях Швеции. Для 5000—6000 точек приводятся данные о кол-ве случаев коррозии для различных значений сопротивления почвы, величине pH, высоте уровня грунтовых вод и др. Указывается на взаимосвязь между поверхностными слоями почвы и нижележащими ее слоями. Отмечается влияние гумусовых составляющих почв и окислительно-восстановительного потенциала на СК. Результаты исследования показывают, что необрабатываемые и необжитые почвы обладают наименьшей агрессивностью. Почвы, загрязненные человеч. и животными отходами, обычно бывают очень коррозионноактивны. Указывается на отдельные засоленные почвы Швеции, которые по этой причине весьма агрессивны. Пиритовые, глиноземистые и болотистые почвы также весьма агрессивны. Исследование железных изделий из захоронений железного века показывает зависимость сохранности железа от коррозионной активности почв. В. П.

76926. Практика контроля коррозии, обусловленной действием воды, в скважинах сырой нефти с малым количеством сернистых соединений.—(Field practices for controlling water-dependent sweet oil well corrosion. A report of Technical Unit Committee T-1C on sweet oil well corrosion. (Compiled by task group T-1C-1 on field practices.)—) Corrosion, 1956, **12**, № 3, 67—71 (англ.)

Приведены данные опроса 19 фирм, эксплуатирующих скважины сырой нефти с малым содержанием серы, о применяемых ими способах контроля коррозионного разрушения оборудования и методах защиты от

коррозии, обусловленной воздействием воды. Для оценки коррозии металла в скважинах принимаются во внимание различные факторы: кол-во образующейся воды, содержание Fe в воде, уменьшение толщины стенки и др. Перечисляются способы, применяемые различными фирмами для снижения коррозии оборудования. М. К.

76927. **Коррозия отопительного и вентиляционного оборудования. Льюис** (Corrosion of heating and ventilating appliances. Lewis D. G.), J. Instn Heat. and ventilat. Engrs, 1956, **23**, March, 453—460 (англ.)

Обзор причин коррозии отопительного и вентиляционного оборудования. М. К.

76928. **Коррозия грузовых судов. Адамс, Хадсон** (Corrosion of cargo ships. Adams H. J., Hudson J. C.), Shipp. World and World Shipbuild., 1956, **134**, № 3276, 357—358 (англ.)

Обсуждается влияние различных факторов (конструктивные особености, сварка и др.) на коррозию судов. Указаны способы защиты судов от коррозии. М. К.

76929. **Роль никеля и заменители никеля в изготовлении ювелирных изделий. Мэрс, Вильямс** (The role of nickel and nickel substitutes in jewelry making. Mairs K. H., Williams J. M.), Corrosion, 1956, **12**, № 3, 31—36 (англ.)

С целью замены Ni в изготовлении ювелирных изделий, покрываемых затем Au методом плакирования, изучена коррозионная стойкость Ni и различных сплавов (нержавеющей стали, сплавов Ag и Ni, бронзы) в р-рах синтетич. пота методом измерения потенциалов во времени. Коррозионная стойкость Ni не вполне удовлетворительна: в кислой среде он подтравливается, но не дает питтингов и трещин, а продукты коррозии не объемны и бесцветны, поэтому Ni пригоден для изготовления ювелирных изделий. Не обнаружено материала, который успешно заменял бы Ni. Нержавеющая сталь 305 является наилучшим материалом, но высокая т-ра отжига непригодна для золочения. Сталь 430 недостаточно коррозионностойка. Ag-сплавы обладают хорошей коррозионной стойкостью, но не пригодны из-за недостаточной твердости, износостойкости и склонности к потемнению от других коррозионных агентов. З. С.

76930. **Защитные мероприятия для железа** (Protective processing of ferrous metals.—), Industr. Progr. and Develop., 1956, **17**, № 5, 225—229 (англ.)

76931. **Подготовка стальной поверхности. Часть I. Байгос** (Surface preparation of steel. Part I. Bigos Joseph), Chem. in Canada, 1956, **8**, № 5, 30—34 (англ.)

Приводится классификация очистки стальной поверхности при антикоррозионной окраске. Очистка включает 5 классов: I класс — очистка проволочными щетками и скребками. Этот метод применяется для очистки мостов, зданий, баков и пр.; II класс — огневая очистка, очистка песком и абразивами, применяется для поверхностей, предназначенных под покрытия в более сильных коррозионных условиях; III класс включает струйную очистку и травление. Применяется для поверхности, находящейся в жестких агрессивных условиях (погружение в пресную или морскую воду, нахождение в атмосфере, загрязненной промышленными газами; IV класс включает струйную очистку с последующей обработкой горячим р-ром фосфатов (ваш-праймер). Эта очистка применяется для особо агрессивных условий хим. з-дов. V класс очистки применяется для поверхности, не имеющей окалины, вредных окислов и ржавчины. Обработка производится смачивающими маслами, холодными и горячими р-рами фосфатов. Горячие р-ры фосфатов (ваш-праймеры) содержат поливинил-бутиральную смолу, фосфорную к-ту и пигмент-замедлитель коррозии, напр. основной хромат Zn, хромат свинца или фосфат хрома. Они отличаются исключительно хорошей адгезией к поверхности. Т. Ф.

76932. **Очистка и обезжиривание металлов. Келлер** (Das Reinigen und Entfetten von Metallen. Keller H.), Technica (Suisse), 1956, **5**, № 2, 63—66, 71—72 (нем.)

Обзор методов очистки и обезжиривания металлов. Дано описание автоматич. аппаратуры для очистки и обезжиривания. Приведено описание способов ультразвуковой очистки деталей, указано на возможность обработки деталей размером 50×50×50 *см*. Приведены спец. способы очистки и обезжиривания (отжиг и огневая очистка), а также способы удаления лакокрасочных покрытий. Я. Л.

76933. **Снижение коррозионных потерь с помощью огневой очистки. Хейс** (Corrosion loss cut by flame cleaning. Hayes B. A. J.), Municip. J., 1956, № 3294, 755—756 (англ.)

Указывается, что наиболее эффективным способом очистки металлич. изделий перед окраской является огневая очистка (ОО). При ОО с поверхности металла удаляется вся ржавчина, окалина и влага. Поверхность металла при этом нагревается, что способствует уменьшению вязкости краски и лучшему проникновению ее во все углубления и трещины на поверхности металла. ОО осуществляется кислородно-ацетиленовым пламенем с помощью паяльной горелки со спец. наконечниками. Отмечается целесообразность применения ОО в судостроении, а также при очистке конструкций больших габаритов. Указаны объекты, в которых очистка поверхности металла перед окраской проведена способом ОО. На примерах показано преимущество этого способа очистки перед окраской по сравнению с другими. М. К.

76934. **Диффузионное силицирование. Горбунов Н. С., Акопджанян А. С.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 5, 655—659

Приведены результаты исследований покрытий, полученных по разработанному авторами методу диффузионного силицирования, который отличается тем, что хлором заполняется лишь реакционное пространство печи при комнатной т-ре. Установлено, что толщина диффузионного слоя Si зависит от т-ры и продолжительности процесса силицирования, а также от содержания C в покрываемом металле. Бóльшие т-ры и бóльшая длительность процесса обработки обусловливают образование бóльших по толщине Si-покрытий. Более высокое содержание C в покрываемом металле приводит к образованию меньших по толщине диффузионных слоев Si. Установлено, что вес и размеры образцов после силицирования изменяются. При более высоких т-рах и бóльшей длительности диффузии наблюдаются большие потери в весе образцов. Размеры образцов после силицирования увеличиваются, причем при более высоких т-рах и бóльшей длительности процесса силицирования наблюдается и бóльшее изменение размеров изделий. М. К.

76935. **Горячее цинкование болтов и гаек и других мелких изделий. Горде** (La galvanisation à chaud de la boulonnerie et des petites pièces. Gordet A.), Metallurgie et constr. méc., 1955, **87**, № 7, 611—612; № 9, 729, 731; № 12, 979, 981, 983 (франц.)

76936. **Достижения в области предварительной обработки поверхности. II. Химическая обработка: b) химические покрытия.**— (Developments in preparatory treatments. 2. Chemical: (b) conversion coatings.—), Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 11, 39—43, 56 (англ.)

Указывается, что цинкофосфатные покрытия устойчивы при нагревании до 300°. Согласно спецификации Военного министерства США, потеря веса после снятия фосфатного покрытия в 10%-ном р-ре NaOH должна

составлять ≥16 *мг/дм²*. Фосфатирование широко применяют для облегчения процессов холодной деформации металлов и уменьшения износа трущихся деталей. Процесс хроматирования применяют главным образом для пассивации и создания подслоя под краску на Zn- и Cd-покрытиях на цинковом литье, получаемом под давлением и оцинкованном Fe. При помощи радиоактивных изотопов установлено, что содержание в хроматном покрытии Cr- и SO_4-ионов возрастает по мере увеличения в ванне для хроматирования конц-ии H_2SO_4. Для предупреждения образования белого налета продуктов коррозии в условиях воздействия влажной атмосферы детали непосредственно после горячего цинкования обрабатывают в течение 30 сек. при 65° в 0,07%-ном р-ре $K_2Cr_2O_7$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 40188. Е. З.

76937. Очистка и фосфатирование деталей стальных барабанов перед окрашиванием. Рейнир (Cleaning and phosphatizing steel drums to be painted. Rainee r J. M.), Industr. Finish, 1956, **32**, № 6, 70, 72, 76 (англ.)

76938. Фосфатные покрытия. Спринг (Phosphate coatings. Spring S.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N J. Finish. Publ. Inc., 1955, 477—481 (англ.)

Рассматриваются способы получения фосфатных покрытий на поверхности Zn-, Mg- и Fe-изделий, улучшающих сцепляемость красок с основным металлом и коррозионную стойкость. Обсуждается влияние различных факторов на процесс получения фосфатных покрытий, в основном структурной характеристики основного металла, описывается подготовка основной поверхности и приводится рецептура процессов фосфатирования Zn, Mn и Fe методами погружения и разбрызгивания, а также указываются способы контроля процессов. З. С.

76939. Анодное пассивирование железа. Мельников А. М., Тр. Ивановск. хим.-технол. ин-т, 1956, вып. 5, 37—42

Изучен характер пассивной пленки (ПП) изменения анодного потенциала (АП) во времени в конц. р-рах КОН в зависимости от различных факторов. Показано, что ПП представляет окисел Fe, причем кристаллизация его на аноде сопровождается изменением цвета. Рост пленки ускоряется с повышением конц-ии КОН и т-ры. Показано, что ПП является пористой, причем расположение пор соответствует расположению границ кристаллитов окисла. Вначале электролиза пленка растет равномерно по толщине, затем рост ее ускоряется. Этому соответствует постоянное значение АП. При дальнейшем росте ПП поры ее затягиваются и растворение Fe полностью прекращается, что сопровождается скачкообразным повышением АП. При продолжительном электролизе в пленке появляются трещины, и она начинает шелушиться. Электрод из пассивного превращается в активный, и АП снижается до первоначального значения. З. С.

76940. О коррозии цементного камня в Каспийской морской воде. Шахтахтинская Г. Г. В сб.: Пути изучения гидрометеорол. режима и освоения акваторий нефт. промыслов Каспийск. моря. Баку, Азерб. ун-т, 1956, 47—55

Исследования стойкости 6 различных видов цемента в воде Каспийского моря (тампонажного, тампонажного СГБ Бакинского з-да, портландцемента Карадагского з-да, новороссийского и каспийского тампонажных цементов, гипсо-глиноземистого расширяющегося цемента Пашийского з-да) показали, что наиболее стойкими в указанных условиях оказались бакинские цементы — тампонажный и портландцемент Карадагского з-да. К нестойким следует отнести гипсо-глиноземистый расширяющийся цемент. Нанесение битумного покрытия на цементный камень повышает его прочность и стойкость в морской воде при нанесении покрытия через 14 дней после изготовления образцов. Уменьшение содержания песка в цементном р-ре до 1 : 2 уплотняет цементный камень и уменьшает его пористость, что значительно повышает прочность и стойкость его в воде Каспийского моря. Затворение цементного р-ра морской водой приводит к некоторому снижению прочности цементного камня (до 7%), но не отражается на его стойкости в указанной воде. П. Ф.

76941. Подвергаются ли коррозии обсадные трубы пластовыми жидкостями? Нейшн, Уэстбрук (Formation fluids corroding your casing? Nation John H., Westbrook S. S. S.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 11, 96—98 (англ.)

Обзор практич. работ по цементированию обсадных труб в нефтяных скважинах западного Канзаса составом: 50 : 50 пуццоланового и портландцементов. Для увеличения скорости схватывания и механич. прочности к смеси добавляется 2%-ный р-р KCl. Одним из основных достоинств этого материала является его высокое сопротивление разрушению при действии рассолов, благодаря чему он лучше защищает обсадные трубы от коррозии. Указанные свойства были проверены при произ-ве работ более чем на 6000 объектах. М. Ш.

76942. Битумы как антикоррозионные материалы. II. Белл, Уилдон (Bitumen in the prevention and control of corrosion (2). Bel R. P., Wheeldon K. A.), Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 11, 5, 33—37 (англ.)

Рассматриваются состав и свойства композиций на основе различных битумов и минер. наполнителей. В зависимости от консистенции покрытий их толщина составляет 1,5—3 *мм*. Такие покрытия в последнее время широко применяют для защиты от коррозии больших поверхностей рифленого железа. В битумные эмульсии добавляют эмульгаторы в виде бентонита или мыла. Эмульсии наносят при помощи щетки или путем распыления. Максимально допустимая толщина покрытия ~ 3 *мм*. Проницаемость эмульсионных покрытий, содержащих бентонит, заметно выше, чем покрытий, содержащих мыло. Подготовка поверхности покрываемых изделий предусматривает очистку поверхности от жировых загрязнений и ржавчины и фосфатирование. В качестве замедлителя коррозии применяют Pb_3O_4, который вводят в битум. Часть I см. РЖХим, 1956, 34713. Е. З.

76943. Сдираемые покрытия для защиты обработанных на станке металлических частей и инструментов. Меткаф (Strippable coatings for machined metal parts and tools. Metcalfe Lyne S.), Plating, 1956, **43**, № 4, 497—499 (англ.)

Описан метод нанесения легко удаляемых покрытий на основе этилцеллюлозы или ацетомасляного эфира целлюлозы с добавлением к ним смол, пластификаторов, стабилизаторов и т. п. Покрытия наносятся погружением изделия в расплав пластификатора при 149—177°. Прозрачная пластичная пленка толщиной 1,27—2,54 *мм* предохраняет изделие от ржавчины, коррозии, механич. воздействий и пр. и легко снимается с изделия. Следует избегать местных перегревов ванны, так как пластификатор не теплопроводен и разлагается при т-ре выше 200°. В. Л.

76944. Защита сооружений от коррозии при помощи защитных оберток. Фишер, Кирш (Der Korrosionsschutz auf der Baustelle mit Hilfe von Schutzbinden. Fischer Walter, Kirsch Werner), Gas. Wasser, Wärme, 1956, **10**, № 4, 99—101 (нем.)

Недостатком обмотки «Денсо», изготовленной из текстильной ткани, пропитанной вазелиноподобными углеводородами, было гниение ее при воздействии бактерий и грибков. С целью устранения этого недостатка в дальнейшем стали применять стеклянные ткани. Однако они также обладали капиллярностью и были дороги. По-

этому была разработана новая обмотка — «Денсо 51» с текстильной основой, защищенной пропиткой от гниения. В. П.

76945. Металлические покрытия в антикоррозионной защите и производство покрытий. Колон (Les revêtements métalliques dans la protection anticorrosive et l'industrie des revêtements. Colomb P.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 7, 163 (франц.)

Рассмотрена роль защитных красок на металлич. основе (Al, Zn, бронзе и т. д.), применяемых в настоящее время для предохранения стальных конструкций от коррозии. З. С.

76946. Новые данные в области защиты от коррозии путем окраски и путем умягчения воды в отопительных котельных установках. Фулон (Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes durch Anstriche und durch die Wasser-Enthärtung in Kesselsystemen. Foulon A.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 6, 188—189 (нем.)

Приведены общие соображения о влиянии различных факторов на устойчивость и механич. свойства лакокрасочных покрытий. Рассмотрены различные органич. покрытия (на основе виниловых смол, хлоркаучука, фурановых и эпокси-смол и т. д.) и указаны области их применения. Отмечена теплостойкость (при 200—260°) красок на основе алкидно-силиконовых смол. В качестве способов защиты металлоизделий от коррозии во время их хранения рекомендуются кондиционирование воздуха в складском помещении и защитная упаковка. Описана установка для предотвращения накипи и коррозии в отопительных котельных установках путем размещения в баке горячей воды Al- или Fe-анодов и подвода постоянного тока. При этом кислород связывается растворяющимся металлом анода в гидроокиси; кроме того, ток производит умягчение воды и осаждение $CaCO_3$. Приведен пример успешного применения этого метода. А. М.

76947. Защита стали. III. Грунты на основе хромата цинка. IV. Цинковая пудра для грунтов. V. Графит. Шлейкер (Protection of steel. III. Zinc chromate for primer coats. IV. Zinc dust for primer coats. V. Graphite. Schleicher Martin E.), Paint Ind.-Mag., 1954, **69**, № 9, 17—18, 22 (англ.)

Общие сведения о механизме защитного действия хромата Zn, тетраоксихромата Zn и хромата Sr. Для повышения укрывистости к грунтам добавляют FeO. В США для окраски Fe и дерева применяют грунт, содержащий хромат Zn и FeO, с использованием в качестве связующего р-ра алкидной смолы. Покрытие подвергают горячей сушке при 120° или холодной сушке ~8 час. Краски, содержащие Zn-пудру, обладают повышенным сцеплением и для улучшения их сцепления горячие Zn-покрытия подвергают воздействию атмосферы, травлению в щел. р-ре или в р-ре H_3PO_4. В 1 *л* краски содержится ~ 140—180 *г* Zn-пудры. Отмечается, что введенный в грунт графит может ускорить образование ржавчины. Часть II см. РЖХим, 1956, 31329. Е. З.

76948. Коррозионные исследования, связанные с изучением адсорбции. Нейтан (Corrosion investigations related to adsorption studies. Nathan C. C.), Corrosion, 1956, **12**, № 4, 23—30 (англ.)

Исследован ряд аминов и органич. к-т с целью установления зависимости между структурой молекул и их адсорбцией на железном порошке из бензольного р-ра и соотношения между адсорбцией и уменьшением скорости коррозии в 1 н. CH_3COOH. Скорость коррозии определялась по выделению водорода, а величина адсорбции — по разности начальной и конечной конц-ий адсорбирующегося в-ва. Установлено, что более сильно адсорбирующиеся материалы являются лучшими замедлителями коррозии (ЗК), чем слабо адсорбирующиеся. В гомологич. ряду адсорбция увеличивается с уменьшением растворимости в-ва. Вторичные амины менее эффективны как ЗК, чем первичные, а третичные амины менее эффективны, чем вторичные. Разветвление алкильной цепи алифатич. аминов затрудняет адсорбцию. Ароматич. амины, состоящие более чем из одной арильной группы, адсорбируются слабо и являются плохими ЗК. Наличие нескольких полярных групп не увеличивает существенно адсорбцию. Р. А.

76949. Влияние травильных присадок на водородную хрупкость. Келлер, Келлер (Einfluß der Beizzusätze auf die Beizsprödigkeit. Keller A., Keller R.), Draht, 1956, **7**, № 2, 35—38 (нем.)

Изучено влияние на водородную хрупкость стальной проволоки (0,58% С) 18 различных травильных присадок, вводившихся в р-ры 15%-ной H_2SO_4 и 7,5%-ной H_2SO_4 + 230 *г/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Наилучшие результаты дает добавка 0,75 *г/л* адацида-ЕВ. А. Ш.

76950. Коррозия упакованных изделий. Харброн (Evaluating corrosion in packaging. Harbron John D.), Canad. Packag., 1956, **9**, № 3, 47—49 (англ.)

Обзор способов защиты от коррозии упакованных изделий при их хранении и перевозке. М. К.

76951. К вопросу о влиянии оптических осветлителей на коррозию меди. Ньивенхёйс (Zur Frage des Einflusses der optischen Aufheller auf die Korrosion des Kupfers. Nieuwenhuis K. J.), Fette-Seifen-Anstrichmittel, 1956, **58**, № 1, 29—30 (нем.)

Приводятся замечания к одноименной статье Уля (см. РЖХим, 1956, 60429), содержащие пояснения к методике постановки опытов в одной из трех лабораторий, проверявших влияние отбеливающих средств на коррозию медных деталей стиральных машин. Опыты проводились применительно к реальным производственным условиям, в частности опыты велись на барабанах из меди и латуни, покрытых CuO или Cu_2O, образующейся во время стирок при высоких т-рах. Указано на влияние многочисленных факторов, ускоряющих коррозию. Я. Л.

76952. Коррозионные проблемы в судостроении. Фернли (Corrosion problems in the marine industry Fearnley Late George), Chem. in Canada, 1956, 8, № 4, 71, 72, 74 (англ.)

Для выбора способа окраски трюмов были проведены испытания органич. и металлич. покрытий и катодной защиты. Предварительные результаты пока не дали хорошей оценки какой-либо системе защиты. Добавка замедлителя в груз дала удовлетворительные результаты. Обработка балластной воды танкеров 5%ным р-ром $NaNO_2$ в смеси с 0,5% NaOH заметно уменьшила как общую коррозию, так и образование питтинга. Для сухогрузных судов хорошие результаты дает грунтовка свинцовым суриком или свинцовым суриком-хроматом цинка-окисью железа с покровным покрытием алюминиевой краской. Применяемые для корпуса судна Al и его сплавы при содержании в воде самых небольших кол-в Cu (напр., из антиобрастающей краски) могут подвергаться сильной язвенной коррозии. Указывается, что скорость морской коррозии в условиях британских вод составляет 0,10—0,12 *мм/год*, тогда как в промышленной атмосфере она равна 0,15 *мм/год*. Из пигментов хорошие результаты дает применение хромата цинка и тетрагидроксихромата цинка ф-лы $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$. Прекрасные результаты дало покрытие по грунтовке двумя слоями виниловой краской на свинцовом сурике и затем еще двумя слоями виниловой антиобрастающей краской. Для защиты от коррозии листов кормы практикуется покрытие несколькими слоями краской на битуминозной основе вместе с установкой гильванич. анодов. В. П.

76953. Коррозия на компрессорных станциях. Беррингер (Corrosion in compressor stations. Berringer J. C.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 11, 123—125 (англ.)

Для компрессорных установок при открытой системе водяного охлаждения рекомендуется катодная защита Mg-анодами. Для уменьшения коррозии поршневых штоков применяется Mg-лента. Кавитационная эрозия деталей поршня, увеличивающаяся с возрастанием скорости движения воды, может быть уменьшена путем выбора рационального диаметра штуцера. Защита рубашек вторичных холодильников сжатого воздуха размерами 1,2 × 0,3 × 0,6 *м* может быть осуществлена тремя Mg-анодами диам. 38 *мм*, рассчитанными на работу в продолжении 9 месяцев. Водяные резервуары емк. 283 *м*^{3} могут быть защищены наложенным током при помощи выпрямителя и пяти анодов, подвешенных с крыши внутри резервуара. Подвеска анодов производится с крыши по кругу на расстоянии 1,2 *м* от стенки и 0,6 *м* от дна. Материалом анодов служит последнее время кремнистый чугун с 14,5% Si. Вместо пяти железных анодов можно устанавливать три анода из кремнистого чугуна ввиду его большой стойкости. Выпрямитель для защиты должен давать ток напряжением 14 *в* и силой 10 *а*. H_2S-коррозию хорошо предупреждает смазка деталей смазочным маслом. Защита сальников осуществляется путем замены Cu и ее сплавов мягким железом или Al. Всасывающие клапаны могут быть защищены инъекцией смазочного масла или газойля в струю газа перед его поступлением в цилиндры компрессора. В. П.

76954. Катодная защита. Уэбстер (Cathodic protection. Webster H. A.), Canad. Oil and Gas Inds, 1956, **9**, № 5, 73—74 (англ.)

76955. Подземная коррозия и катодная защита. Тагаре (Underground corrosion & cathodic protection. Tagare D. M.), Chem. Age India, 1956, **7**, № 1, 63, 65—67 (англ.)

Рассматриваются некоторые вопросы коррозии подземных сооружений. Так, ток силой 0,1 *а* на площади в 6,44 *см*^{2} при толщине стенки трубы в 6,35 *мм* образует сквозное отверстие за 17 дней. На трубах Мадраса и Коломбо были обнаружены блуждающие токи силой 0,55 и 0,31 *а* в ночное время и 17,29 и 1,69 *а* в дневное. Указывается, что потенциал металл — почва для стали, измеренный при помощи медно-сульфатного электрода, показывает наличие катодной защиты при величине — 0,8 *в*. Измерения сопротивления почвы в *ом см* определяют очаги коррозии в местах низких значений. Разность потенциалов между двумя электродами показывает градиент потенциала на поверхности почвы, по падениям которого определяют очаги коррозии. Отмечается эффективность сочетания защитных покрытий и катодной защиты. В случае обнаженной поверхности ориентировочно могут быть названы следующие *D*, необходимые для защиты: при сопротивлениях почвы от 0 до 500 *ом см* — *D* 107,5 *ма/м*^{2}, при сопротивлении от 500 до 1500 *ом см* — 32,2 *ма/м*^{2}, при сопротивлении выше 1500 *ом см* — 10,75 *ма/м*^{2}. Гальванич. аноды из Zn и Mg устанавливаются примерно на расстоянии 3 *м* от трубопровода. При наложенном токе применяют графитовые аноды. В. П.

76956. Совместное применение катодной защиты и обработки воды для предупреждения коррозии. Олив (Cathodic protection teams up with water treatment to stop corrosion the pair gives good results on water side of equipment. Olive M. J.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 50, 220, 223—224, 227 (англ.)

На газолиновых з-дах коррозия проявляется главным образом в трех местах: на подземных трубах и днищах резервуаров, на рабочем оборудовании в связи с воздействием вырабатываемого продукта и на оборудовании, подверженном действию воды. В конце 1955 г. регулярная полугодовая очистка показала, что обработка охлаждающей воды бихроматом является недостаточной для предупреждения коррозии. Наибольшие разрушения были в каналах, трубных решетках и незакрепленных крышках. Продукты коррозии ухудшали теплообмен. Срок очистки конденсаторов и холодильников был снижен до 2—3 месяцев. Обработка воды была изменена и осуществлялась комбинацией двух замедлителей коррозии: фосфатов и хроматов. Однако и этот метод не обеспечивал устранения отложений ржавчины. Были рассмотрены различные системы катодной защиты: с наложенным током и Pt-анодами, с Zn- и Mg-анодами. Наилучшей была признана катодная защита с Mg-анодами. Mg-аноды весом 0,45 *кг* в виде пластинок были прикреплены к крышке конденсатора. После 6 недель работы, обследование показало хорошие результаты. Было также установлено, что выход тока из анодов был излишне большим. Было решено его ограничить плотностью в 107,5 *ма/м*^{2}. Для получения такой плотности плоские аноды размерами 114 × 114 × 51 *мм* весом 0,9 *кг* были изолированы неопреном, оставляя открытой поверхность, создающую указанную плотность тока. В результате совместного применения обоих методов защиты были получены хорошие результаты. В. П.

76957. Коррозионные изыскания и проектирование перед сооружением трубопровода. Расселл (Corrosion survey and planning before pipe line construction. Russell G. L.), Oil in Canada, 1956, **8**, № 25, 32, 34—36 (англ.)

Обосновывается необходимость проведения предварительных коррозионных изысканий и проектирования мер защиты от коррозии перед сооружением каждого трубопровода. В. П.

76958. Коррозия тугоплавких материалов в расплавах. I часть. Флад, Сельтвейт (Corrosion of refractory materials in melts. I. A method for quantitative measurements of the dissolution of refractory materials in melts by use of radioactive isotopes. Flood H., Seltveit A.), Kgl. norske videnskab. selskabs forhandl., 1955 (1956), **28**, № 27—28, 150—153 (англ.)

Рассматривается метод колич. определения скорости коррозии тугоплавких материалов в расплавах (Al_2O_3, корунд, $MgO \cdot Al_2O_3$, шпинель) с помощью радиоактивных изотопов Cr^{51} с периодом полураспада 26,5 дней. В связи с отсутствием подходящих Ra-активных изотопов Mg и Al к указанным материалам в кол-ве 10 ат.% добавлялся Cr, и после отжига при 1700—1800° они подвергались облучению в урановом котле для образования Cr^{51}. Методика определения активности расплава или же скорости диффузии Ra-активного компонента расплава в испытуемый образец является несложной. А. Ш.

76959. Испытания солевым разбрызгиванием. Хогабум (Salt spray testing. Hogaboom G. B., Jr), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 496—499 (англ.)

Рассматриваются различные условия испытания на коррозионную стойкость металлов в камерах солевого разбрызгивания. З. С.

76960. Модельные испытания эффективности изолирующих прокладок при коррозии блуждающими токами. Бекман, Буккель, Тальхофер (Modellversuche über die Wirksamkeit von Isolierstücken bei Fremdstromkorrosion. Baeckmann Walter von, Buckel Rolf, Thalhofer Karl), Elektrotechn. Z., 1956, **A77**, № 5, 145—150 (нем.)

Применение изолирующих прокладок как средство борьбы с коррозией блуждающими токами. Эксперим. методика сводилась к установлению распределения потенциала и плотности тока вдоль проводника, разделенного в средней части изолирующей прокладкой, и к определению весовых потерь отрезков проволоки из мягкого Fe, различным образом расположенных в плоской ванне между проводящими ток шинами. Электролитом служила водопроводная вода или 1,5%-ный р-р NaCl.

Авторы приходят к заключению, что защита находящихся в почве трубопроводов или кабелей изолирующими прокладками способна существенно понизить коррозию, вызванную блуждающими токами, в особенности при дополнительной изоляции вблизи изолирующих прокладок. В этом случае, однако, возникает опасность коррозионных явлений при наличии местных повреждений изоляции. А. Ш.

76961. Изучение состояния поверхности методом электронной дифракции. Пашли (The study of surface finish by means of electron diffraction. Pashley D. W.), Oil, 1956, **3**, № 4, 33—36 (англ.)

Описаны принцип действия и устройство камеры электронной дифракции, результаты исследования этим методом, возможные случаи применения этого метода для изучения поверхностного состояния металлов, в частности обнаружения присутствия ничтожных кол-в окисных и жировых загрязнений и смазок, продуктов коррозии, не обнаруживаемых никакими другими методами, возможность изучения состояния поверхности полированного металла, поверхностной структуры металлов и т. д. З. С.

76962 П. Металлические изделия с покрытиями (в частности, турбинные лопатки) и их изготовление (Coated metal articles, particularly turbine buckets, and manufacture of same) [American Electro Metal Corp.]. Англ. пат. 723307, 9.02.55

Предлагается производить изготовление профилированных деталей, к которым предъявляются требования коррозионной стойкости и жаростойкости (напр., деталей газовых турбин или реактивных двигателей), из Ti-сплавов с покрытиями. Сплав Ti может содержать от 1 до 25% (предпочтительно 1—15%) Cr, Ni или Co, а также до 10% Zr, Ta, Nb, W или Mo. Непроницаемое для газов покрытие может состоять из одного или нескольких следующих металлов: Al, Cr, Si, Zr или жаростойких сплавов Ni-Cr и Co-Cr. Для покрытия Ti-сплава вместо металлов могут быть применены их окислы. После покрытия деталь подвергается соответствующей термич. обработке. М. К.

76963 П. Антикоррозионные электропроводные металлические покрытия. Эллеман (Electrically conducting coating compositions containing a nonoxidized magnetic metal powder. Elleman Albert J.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2718506, 20.09.55

Установлено, что если вводимый в защитный слой металлич. порошок обладает магнитными свойствами, то для придания пленке той же электропроводности необходимо вводить такого порошка гораздо меньше, чем немагнитного. Улучшение проводимости обусловлено наличием магнитных свойств у частиц металла, которые взаимодействуют между собой, притягиваясь друг к другу, и образуют, таким образом, в тонкой пленке цепи проводимости. Весьма эффективным оказывается введение в состав покрытия порошков металлов, обладающих остаточным магнетизмом. Так, напр., добавка 13,8 об. % порошка Ni снижает сопротивление пленки на основе хромата Zn с 50 000 до 30 *мом*. С увеличением содержания Ni, а также с уменьшением кажущейся плотности Ni-порошка, вводимого в состав защитной пленки, наблюдается рост электропроводности антикоррозионного покрытия. Кроме Ni, в качестве добавок могут быть использованы также порошки Zn, латуни, нержавеющей стали и Fe. Электропроводные защитные покрытия содержат в своем составе 5—25 об. % порошка, представляющего собой неокисляющийся магнитный металл, обладающий остаточным магнетизмом и отношением истинной плотности к кажущейся свыше 4 : 1. Покрытия в качестве связующего содержат смолу. А. Б.

76964 П. Кухонная утварь. Мак-Кей (Cooking utensil. McKay Robert J.) [The International Nickel Co. of Canada, Ltd]. Канад. пат. 513302, 31.05.55

Патентуются способы хим. и электрохим. обработки Al и Al-сплавов для получения кухонной утвари, обладающей хорошей теплопроводностью и коррозионной стойкостью. М. К.

76965 П. Методы пайки и покрытия изделий из нержавеющей стали. Кейп, Джонс (Methods of brazing and coating stainless steel parts. Cape Arthur T., Jones Robert E.), [Superweld Corp.]. Пат. США, 2727834, 20. 12. 55

Предлагается метод пайки и покрытия изделий из нержавеющей стали сплавом, содержащим Ni, Si и B. Подлежащие пайке или покрытию изделия помещаются вместе со сплавом, легированным указанными элементами и углем в плотно закрывающийся ящик. Ящик со всем содержимым нагревается до необходимой т-ры в печи, в которой поддерживается восстановительная атмосфера. М. К.

76966 П. Химическое никелирование (Chemical plating with nickel) [General American Transportation Corp.]. Австрал. пат. 166610, 2. 02. 56

Предлагается состав ванны для хим. никелирования, содержащий в качестве основных компонентов водн. р-р соли Ni, гипофосфит, комплексообразователь и различные добавки. Комплексообразователь вводится в ванну для того, чтобы перевести все ионы Ni в комплексные соединения, добавки — для ускорения процесса никелирования. Указанные добавки содержат простые с короткой цепью насыщ. алифатич. дикарбоновые к-ты, их соли, алифатич. аминокарбоновые к-ты, их соли или смеси этих в-в. М. К.

76967 П. Метод увеличения коррозионной и абразивной стойкости Al-поверхностей. Спруанс (Method of improving the resistance to corrosion and abrasion of certain coated aluminum surfaces. Spruance Frank P.) [American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 513377, 31.05.55

Патентуется метод увеличения коррозионной и абразивной стойкости Al-поверхностей путем предварительной обработки их в водн. р-ре, содержащем ионы F^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и PC_4^{3-} (или AsO_4^{3-}), и погружением при 60° в р-р, содержащий 5—250 *г/л* $ZnCrO_4$ и свободную H_2CrO_4. Отношение свободной к-ты к общей колеблется от 1 : 1,5 до 1 : 2,5. pH р-ра 3,5—6,0. И. Е.

76968 П. Метод увеличения коррозионной и абразивной стойкости Al-поверхностей. Спруанс (Method of improving the resistance to corrosion and abrasion of certain coated aluminum surfaces. Spruance Frank P.) [The American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 513375, 31.05.55

Патентуется метод увеличения коррозионной и абразивной стойкости Al-поверхностей путем предварительной обработки их в водн. р-ре, содержащем ионы F^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и PO_4^{3-} (или AsO_4^{3-}), и погружением в водн. р-ре H_2CrO_4 с добавками H_3PO_4 или H_3AsO_4 следующей конц-ии (в *г/л*): CrO_3 25—75 или CrO_3 0,5—40 и P_2O_5 0,2—30, или CrO_3 0,5—40 и As_2O_5 3,5—48. И. Е.

76969 П. Защита внутренних поверхностей нефтяных хранилищ от коррозии. Мей, Геннеп (Method of protecting the interior surfaces of oil tanks from corrosion. May G., Gennep W. V. van) [V. G. (London), Ltd]. Англ. пат. 721510, 5.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 143 (англ.)]

Поверхность покрывают, по крайней мере, двумя тонкими слоями, содержащими гидравлич. цемент (напр., портландский и спец. цемент с высоким содержанием Al_2O_3), смешанный с водн. эмульсией устойчивой к действию нефти синтетич. смолы (поливинилхлорид, поли-

винилацетат или смесь поливинилхлорида и синтетич. каучука), склеивающей цемент с металлич. поверхностью и уменьшающей хрупкость защитного слоя. Между слоями помещают прочную ткань. Ю. В.

76970 П. Способ покрытия металлических поверхностей. Мак-Тайг (Process of coating metallic surfaces. McTigue Frank H.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2722487, 1.11.55

Способ покрытия металлич. поверхностей композиции, содержащей полимер 3,3-ди (хлорметил) этоксана с уд. вязкостью 1% р-ра в циклогексаноне при $50° \geqslant 0{,}3$, состоит в нанесении указанной композиции на металлич. поверхность, нагревании покрытия до т-ры выше точки размягчения полимера и охлаждения покрытия в водн. среде до т-ры от 0 до 30°. Т. Ф.

76971 П. Антикоррозионная защита (Corrosion protection) [B. B. Chemical Co. of Aust. Pty. Ltd]. Австрал. пат. 164185, 4. 08. 55

Метод заключается в нанесении на предмет распылением композиции, образующей покрытие, защищающее против коррозии, истирания и т. п. и способной легко сниматься. Композиция состоит из сополимера $CH_2 = CHCl$ и $CH_2 = CCl_2$, с содержанием $CH_2 = CHCl > 79\%$, хлоркаучука и органич. р-рителя. Т. Ф.

76972 П. Покрытие поверхностей политетрафторэтиленом (Composite material) [Glacier Metal Co., Ltd]. Англ. пат. 735854, 31.08.55

Металлические поверхности, предпочтительно Al и Mg, анодируются или фосфатируются для получения пористой или неровной поверхности, после чего покрываются политетрафторэтиленом, который наносится распылением порошка под давлением на поверхность, нагреваемую до 300—400°, или погружением изделия в водн. суспензию политетрафторэтилена в вакуум-камере. Изделие извлекается из суспензии, высушивается при 40° при нормальном или слегка уменьшенном давлении и погружение повторяется до заполнения всех пор поверхности политетрафторэтиленом и образования сплошной пленки, после чего нанесенное покрытие нагревается до 350°. Т. Ф.

76973 П. Методы покрытия поверхностей (Processes for coating surfaces) [Edison Swan Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 731974, 15.06.55

Пластическую массу, напр. политетрафторэтилен, в виде ленты, полоски, листа или корда один или несколько раз обертывают вокруг цилиндра, электрич. проводника или другого покрываемого изделия так, чтобы концы перекрывали друг друга, после чего пластик обертывается металлич. полоской, играющей роль прессформы. Полоска нагревается, при этом смежные слои пластика сплавляются, образуя сплошное покрытие, и металлич. полоска удаляется. Лента из пластмассы может быть обернута вокруг изделия с перекрытием до половины; два или более слоя ленты можно обертывать с промежуточным прогревом или без него. Металлич. полосу нужно обертывать таким образом, чтобы края примыкали один к другому, обеспечивая гибкость формы и гладкую внутреннюю поверхность. На спиральные стыки полоски накладываются дополнительные металлич. пластинки (можно из Al). Для поддержки металлич. полосы ее можно обернуть проволокой. Процесс покрытия может быть непрерывным, пропуская покрываемые изделия через зону нагрева и попеременно навертывая или снимая металлич. полосы. Нагрев можно производить ИК-лучами или токами Фуко. Т. Ф.

76974 П. Замедлитель коррозии. Пакстон (Rust preventive composition. Paxton Charles E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2716611, 30. 08. 55

Состав: минер. масло и 2—8 вес. % пленкообразующего в-ва мелкокристаллич. воска с т. пл. 60—82°, а также 0,2—3 вес. % замедляющего коррозию и поверхностноактивного в-ва — эфира жирной к-ты (число С = = атомов 12—22) и многоатомного спирта (сорбитана, маннитана или пентаэритрита). Г. Р.

76975 П. Двузамещенные арсенаты и тетрабораты щелочных металлов в качестве замедлителей коррозии в водно-гликолевых смесях. Уайт, Иванчич (Dibasic alkali metal arsenate and alkali tetraborate mixture as corrosion inhibitor for aqueous glycol composition. White Chester M., Ivancic Robert E.) [Genesee Research Corp.]. Пат. США 2721183, 18.10.55

Патентуемыми замедлителями коррозии Fe, Cu, стали, латуни в водно-гликолевых р-рах являются замещ. арсенаты Na или K и бура (в виде 10- или 5-водн. гидрата) в кол-вах соответственно 0,15—4,0 вес. % и 1,5—6,5 вес. %, вводимые в смеси, изготовленные на основе этиленгликоля и содержащие пропилен-гликоль, диэтилен- или дипропиленгликоль и некоторое кол-во децилового спирта и красителя. А. Ш.

76976 П. Состав для чистки металла. Снелл, Стал (Composition for cleaning metal. Snell Foster Dee, Stahl William H.) [Foster D. Snell, Inc.]. Канад. пат. 515728, 16.08.55

Патентуется состав для чистки металла, содержащий бентонит в кол-ве от 2,5 до 8% от веса состава; воду; к-ту, имеющую константу ионизации в пределах $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$, в кол-ве (считая на безводн. основание) $\backsim$ 5% по весу от предельной ее растворимости в воде, но $> 70\%$ от веса состава; поверхностно-активный агент (неионоактивный или катионоактивный) в кол-ве от 2,5% до 8% от веса бентонита, имеющегося в составе. В качестве к-ты предлагаются: фосфорная в кол-ве 5—70% от веса состава; уксусная с замедлителем коррозии, добавляемым в кол-ве 0,025—0,25% от веса состава и с добавкой неионоактивного в-ва; фосфорная к-та и полиоксиэтиленовый эфир алкилфенола в кол-ве 2,5—8% от веса бентонита с добавкой лауринового хлористого пиридина в кол-ве 0,025—0,25% от веса состава. Я. Л.

76977 П. Получение погонов при перегонке нефти, не вызывающих коррозию при их дистилляции. Милликен (Production of naphthas passing the distillation-corrosion test. Millikan Allen F.) [Pure Oil Co.]. Пат. США 2724681, 22. 11. 55

Для уменьшения коррозионной активности первых погонов, получаемых при перегонке нефти и обладающих агрессивными свойствами при испытании их методом дистилляции над Cu-образцом, предлагается смешение 90% (объемн.) этих погонов с 10% аналогичного малосернистого продукта, кипящего при более высоких т-рах и выдерживающего такое коррозионное испытание. Добавление продукта, кипящего в интервале более высоких т-р, приводит к тому, что сернистые соединения, находящиеся в коррозионноактивном продукте, подвергаются перегонке, не разлагаясь. И. Л.

См. также: Теоретич. вопр. 74529—74531, 74549. Защита от коррозии 76994, 76000, 76277

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

76978. **Номограмма для расчета трубопроводов при ламинарном и турбулентном режимах течения. Хованский Г. С.**, Нефт. х-во, 1956, № 6, 53—56

Номограмма позволяет определить режим и скорость течения жидкости, а также уклон трения, представляющий собой отношение H/L, где H — напор в *м* столба жидкости, L — длина трубопровода в *м*. Г. Ф.

76979. **Скорость движения жидкостей по трубопроводам. Ин Цзун-тай** (流體速度. 殷宗泰), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 262—263 (кит.)

Кратко рассмотрено основное ур-ние движения жидкости по трубопроводам, приведена таблица расхода энергии на перекачивание воды в зависимости от ее кол-ва и диаметра трубопровода и даны сведения о скоростях движения жидкостей и газов в технике. В. Ж.

76980. **Установившееся турбулентное движение в гладких трубах. Часть III. Влияние механических вибраций на образование турбулентного движения. Бурка** (Ustalony przepływ burzliwy przez gładkie rury prostoosiowe o przekroju kołowym. Część III. Wpływ wstrząsów mechanicznych na tworzenie się ruchu burzliwego. Burka Eustachy), Arch. hydrotechn., 1955, **2**, № 4, 239—254 (польск.; рез. русс., англ.)

Проведено эксперим. исследование влияния механич. вибраций на турбулентность движущейся в трубопроводе жидкости. В опытах частота колебаний доводилась до 50 сек.$^{-1}$, амплитуда до 100 μ и критерий Рейнольдса изменялся от 5 до 3000. Опытные данные обрабатывались в виде функциональной зависимости $\varsigma = f(\mathrm{Re})$, где ξ — коэфф. трения. Сделан вывод, что в условиях опытов вибрация не оказывает влияния на турбулентность потока. Указывается, что теория турбулентного движения Гопфа, устанавливающая связь турбулентности с вибрацией, опытными данными не подтверждается. Часть II см. РЖХим, 1956, 42014. С. К.

76981. **Метод гидродинамического расчета диффузоров и конфузоров. Саноян В. Г.**, Изв. АН АрмССР. Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, **9**, № 3, 63—89 (рез. арм.)

76982. **Потеря напора в пористых средах. Браунелл, Гами, Миллер, Некарвис** (Pressure drop through porous media. Brownell L. E., Gami D. C., Miller R. A., Nekarvis W. F.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 1, 79—81 (англ.)

Исследовалась потеря напора при течении капельных жидкостей (воды и др.) через пористые слои, образованные стеклянными шариками диам. 5,3 *мм*. Опытная установка описана ранее (Brownell L. E., Dickey C. A., Dombrowski H. S., Chem. Engng Progr., 1950, **46**, № 8, 415). Для изменения пористости $x_т$ в пределах 12,3—36,4% поверхность стеклянных шариков покрывалась тонким слоем бакелитового лака, который заполнял частично пустоты и уменьшал сечение каналов для прохода жидкости. В слое насадки жидкость течет не во всех каналах, так как некоторые из них слишком узки или закупорены; поэтому весь свободный объем насадки $x_т$ делится на нерабочий (мертвый) и эффективный x_e. На основании результатов обработки опытных данных установлено соотношение: $x_e = 0{,}0316\, x_т^{1,75}$ (x_e и $x_т$ выражены в % всего объема, занимаемого насадкой). Зависимость между потерей напора и скоростью жидкости в исследованных насадках удовлетворительно отображается известным графиком, устанавливающим связь между фактором трения (f) и Re для гладких труб, при введении в выражения для f и Re поправочных множителей: $f = 2gD_p \cdot \Delta p / (v^2 \cdot \rho \cdot F_f L)$ и $\mathrm{Re} = D_p G \cdot F_{\mathrm{Re}} / \mu$, где D_p — средний размер частиц насадки; Δp — потеря напора; v — скорость жидкости, отнесенная ко всему сечению слоя насадки; L — длина потока; ρ — вес единицы объема жидкости; G — весовой расход жидкости; μ — вязкость; F_f и F_{Re} — поправочные коэфф., вычисляемые по ур-ниям: $F_f = 2{,}2 \times 10^6 (x_e)^{-2,5}$ и $F_{\mathrm{Re}} = 182\ (x_e)^{-0,5}$. Средние отклонения экспериментально определенных значений от расчетных составляют 6,1% для слоя с $x_т = 12{,}3\%$ и 24,6% для слоя с $x_т = 27\%$. П. Ю.

76983. **О скорости подъема пузырька воздуха в неподвижной жидкости. Хасэгава** (静止液柱内における氣泡の上昇速度. 長谷川猛虎), 金澤大學工學部紀要, Канадзава дайгаку когакубу киё, Mem. Fac. Technol. Kanazawa Univ., 1954, **1**, № 3, 128—135 (япон.; рез. англ.)

Результаты определения скорости подъема пузырька воздуха через неподвижный столб воды представлены в виде эмпирич. ур-ния $\mathrm{Re}\ (d/D)^{0,237} = 2{,}66\ (d^3 g\rho\Delta\rho/\mu^2)^{0,40}$, где $\mathrm{Re} = 450 \div 3510$, $d/D = 0{,}0357 \div 0{,}518$. Данные, полученные с другими жидкостями (минер. и касторовым маслами, спиртом) выражены в графич. форме. В исследованной области не выявлено влияние поверхностного натяжения жидкости на скорость подъема пузырьков. Ю. П

76984. **Исправление к статье «Новый метод измерения турбулентности потоков». Тулуевский Ю. Н.**, Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 4

К РЖХим, 1955, 45037.

76985. **Промышленное обеспыливание. Мюльрад** (Le dépoussiérage industriel. Muhlrad M.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1955, № 481, 263—275 (франц.)

Изложена теория работы циклонных пылеулавливателей с 3 точек зрения: а) гидродинамики движения потока; б) потери давления газа; в) механизма отделения пыли. Приведены диаграммы первичного и вторичных потоков, движения циклонных вихрей, распределения скоростей и давлений. При рассмотрении механизма пылеотделения учтено влияние размера частиц пыли, т-ры газа, уд. веса пыли, центробежной силы, диаметра циклонного элемента и числа параллельно включенных элементов. Дан график изменения отношения скорости газа к эффективности обеспыливания в функции т-ры газа. Рассматриваются особенности работы многоэлементных устройств, в частности мультициклона, с оценкой проблемы перетока газа между соседними элементами по аналогии с приведенной эквивалентной электрич. схемой. Разбираются физ. предпосылки, основы техники, результаты опытов и ограничения звукового и ультразвукового агломерирования взвешенных в газе частиц. Приведены основные принципы выбора системы обеспыливания в зависимости от характеристик пыли и газа, требований к эффективности пылеулавливателя и остаточной конц-ии пыли в газах, выбрасываемых в атмосферу. В приложении дана оценка прогресса в технике обеспыливания за 1950—1955 гг. Начало см. РЖХим, 1956, 38346. Ю. С.

76986. **Очистка воздуха. IV. Лоренс** (Air filtration. IV. Lawrence B. G.), Industr. Heat Engnr, 1954, **16**, № 106, 233—236 (англ.)

Сообщение II см. РЖХим, 1956, 31551.

76987. **Циклонные сепараторы.—** (Cyclone separators.—), Mining Mag., 1955, **93**, № 4, 245—246 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 31368.

76988. Фильтрующие перегородки из нержавеющей стали. Мак-Брайд (Stainless steel filters. McBride Don), Purdue Engr, 1956, **51**, № 5, 38—39 (англ.)

Приведены краткие сведения об изготовлении, свойствах и областях применения фильтрующих элементов, изготовленных из спекшегося однородного порошка нержавеющей стали с размерами частиц 3—30 μ. Эти фильтрующие элементы характеризуются пределом прочности на растяжение 630—1760 *кг/см²*, пористостью 30—50% и могут применяться при разности давл. 140 *кг/см²* и т-ре 650°. Г. Ф.

76989. Свойства фильтрующей массы и фильтрующих слоев для фильтров «Зейтц». Салач, Достал (Die Beurteilung der Filtermasse und der Filterschichten zum «Seitz» — Filter. Salač V., Dostál Valentin), Dtch. Genußmit.-Z., 1953, **5**, № 10, 258—260; № 12, 316—317 (нем.)

Для определения осветляющего действия фильтрующей массы и изготавливаемых из нее фильтрующих плиток применяют способ фильтрации сквозь них стандартных тонкодисперсных суспензий, напр. таких, которые имеют твердые частицы, по величине соответствующие размеру белковых частиц в пиве. Качество массы и плиток характеризуется проницаемостью. Для приготовления исследуемого образца фильтрующую массу сначала гомогенизируют в спец. аппарате путем перекачивания с водой, а затем отделяют от воды на сетке в том же аппарате. Полученную кашеобразную массу промывают водой и отжимают под вакуумом на фильтре. Отжатую под вакуумом фильтрующую массу (ФМ) спрессовывают на фильтре до толщины ~3 *мм* при помощи поршня и определяют ее проницаемость следующим образом. При строго постоянном давлении 1,5 *ати* сквозь образец ФМ пропускают сначала 1 *л*, а затем 50 *мл* дистилл. воды, измеряя секундомером продолжительность фильтрации каждого из этих объемов жидкости. Далее пропускают сквозь образец еще 1 *л* дистилл. воды и снова определяют продолжительность фильтрации 50 *мл* жидкости. Проницаемость $D = (Vh/\mu)/(tF\Delta P)$, где V — объем профильтрованной жидкости, *мл*; h — высота исследуемого образца ФМ, *см*; μ — вязкость дистилл. воды, *пуаз*; t — продолжительность фильтрации, сек; F — поверхность исследуемого образца ФМ, *см²*; ΔP — давление при фильтрации, *дин/см²*. В это ур-ние подставляют данные, относящиеся ко второй фильтрации. Эффект вымывания твердого в-ва из ФМ определяют путем отстаивания воды, применявшейся в процессе гомогенизации ФМ в другом приборе, с последующей фильтрацией образовавшегося осадка на заранее взвешенном бумажном фильтре и сушкой отфильтрованного осадка. Значения D для фильтровальных плиток определяют по той же методике. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 45684. См. также РЖХим, 1955, 5020. В. Ж.

76990. Центрифуга для разделения жидких смесей с регулировочным вентилем. Гофман (Ventilgesteuerte Zentrifuge zum Trennen von Flüssigkeitsgemischen. Hoffmann K.), Chem.- Ingr-Techn., 1956, **28**, № 4, 257—259 (нем.; рез. англ., франц.)

Пена, поступающая во вращающийся горизонтальный барабан центрифуги, под действием центробежной силы разделяется на жидкость, которая располагается по периферии барабана, и газ, накапливающийся в средней части барабана. По мере накопления газа давление его увеличивается, вследствие чего происходит вытеснение жидкости из барабана. Избыток газа выходит через регулировочный вентиль. Такая центрифуга может быть использована для разделения смеси жидкостей с различными уд. весами. Я. Д.

76991. Электрическая газоочистка. Основы, принцип действия и опыт работы. Хейнрих (Die elektrische Gasreinigung. Grundlagen, Arbeitsweise und Erfahrungen. Heinrich D. O.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 9, 389—394 (нем.)

Наибольшее значение при конструировании электрофильтров имеет величина скорости (W) осаждения частиц. Эффективность газоочистки ($\eta_{оч}$) может быть определена по ф-ле: $\eta_{оч} = 1 - e^{-k}$ где e — основание логарифмов и K — показатель степени, зависящей от W, геометрич. размеров фильтра, скорости движения газопотока. Применительно к специфике работы фильтра K можно вычислять по ф-лам: $K = W(2L/RV)$; $K = W(L/DV)$; $K = W(LS/G)$, где L — длина электрич. поля; R — радиус осадительной трубы; V — скорость газа в поле; D — расстояние от провода до пластины; S — периметр осадительного электрода; G — объемная скорость газового потока. Из этих ф-л 1-я применяется для трубчатых электрофильтров, 2-я для пластинчатых и 3-я для концентрич. цилиндров или некруглых труб. Приведены значения K в зависимости от $\eta_{оч}$. Из теоретич. ф-л следует, что скорость осаждения частиц пропорциональна их размерам, однако промышленная практика не подтверждает такой зависимости. Фактически осаждение малых частиц происходит со скоростью, значительно превышающей теоретич. Частицы средних размеров (10—60 μ) осаждаются с постоянной скоростью; лишь для крупных частиц (60—100 μ) скорость осаждения слегка повышается, оставаясь все же намного ниже теоретич. Если для малых частиц расхождение теоретич. и практич. скоростей осаждения может быть объяснено агломерацией, то для такого же расхождения у крупных частиц объяснения пока не найдено и при конструировании электрофильтров величину W необходимо определять экспериментально. Библ. 22 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 45675. Ю. С.

76992. Принцип действия пароструйных насосов. Виганд (Wirkungsweise von Dampfstrahlapparaten. Wiegand J.), Ingenieur (Utrecht), 1955, **67**, № 27, Ch. 61 — Ch. 64 (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 5821.

76993. Применение пароструйных насосов для получения вакуума. Виганд (Dampfstrahlapparate in der Vakuumtechnik. Wiegand J.), Ingenieur (Utrecht), 1955, **67**, № 27, Ch. 65 — Ch. 71 (нем.)

76994. Стеклянный трубопровод для подачи химических продуктов. Кендрик (Glass piping installed to convey chemical dyes. Kendrick M. C.), Heat., Piping and Air Condit., 1955, **27**, № 9, 97—99 (англ.)

Фирма American Thread Co. оборудовала отделочную ф-ку прозрачными, коррозионностойкими и теплостойкими стеклянными трубами для транспортировки агрессивных хим. в-в и красителей. Описаны способы соединений трубопровода, состоящего из 3,81 *см* стеклянных труб общей протяженностью 600 *м*. Особое внимание уделено укладке, подвеске и креплению труб, так как при этом нельзя допускать жестких соединений, препятствующих термич. расширению труб. Приведены соображения об экономич. эффективности применения стеклянных труб на отделочных и красильных ф-ках. С. И.

76995. Теплоотдача при кипении воды в стекающей пленке. Тананайко Ю. М., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, **17**, 75—82

Исследована теплоотдача при кипении пленки воды, стекающей внутри вертикальной трубы. Опыты проводились при атмосферном давлении и толщине стекающей пленки 0,25 *мм*. Труба обогревалась паром при давл. 1,41—1,82 *ата*. Уд. тепловая нагрузка менялась от 25 000 до 99 800 *ккал/м² час*. Кол-во воды, стекающей в виде пленки $G = 20 \div 400$ *кг/час* на 1 *м* периметра трубы. Опытные данные свидетельствуют о наличии двух различных режимов стекания жидкости. При $G < 150$ *кг/час* скорость стекания пленки мала, возможны разрывы пленки и местные перегревы. В этой области значений G

коэфф. теплоотдачи при кипении α может быть определен по ур-нию $\alpha = 8{,}15 \cdot q^{0,6}$. При $G > 150$ *кг/час* гидродинамика стекающей пленки и отвод тепла от стенки улучшаются, α имеет большее значение и может быть определен по ур-нию $\alpha = 22 \cdot q^{0,527}$. А. Р.

76996. О теплоотдаче при конденсации пара на вертикальной стенке цилиндра, имеющего основание в форме шарового сегмента. Славичек, Коварж Heat transfer between a condensing vapor and a vertical cylindrical jacket with a spherical dished bottom. Slavíček E., Kovář J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 170—175 (англ.; резюме русс.)
См. РЖХим, 1956, 49531

76997. Использование гидравлической аналогии для изучения теплообмена при стационарном режиме. Стандарт (Hydraulic analog for studying steady-state heat exchangers. Standart G.), Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 4, 632—645
См. РЖХим., 1956, 49531

76998. Новые данные по теплоотдаче.— (New data fill vacuum.—), Chem. Engng, 1956, **63**, № 3, 116, 118 (англ.)

Экспериментально исследована теплоотдача к воде, протекающей вдоль пучка из 37 стержней диам. 16 *мм* и длиной 1,2 *м* отстоящих друг от друга на 23 *мм*. Скорость воды изменялась в пределах 1,5—7,6 *м/сек*; т-ра 71—163°; значения критерия Re = 70 000 ÷ 700 000. Тепловая нагрузка поверхности теплоотдачи составляла 136 000—540 000 *ккал/м² · час*. Измеренные падения напора оказались на 65% выше вычисленных по ур-нию Фаннинга. Опытные значения коэфф. теплоотдачи оказались также на 40% выше рассчитанных по ур-нию Кольборна и отображаются ур-нием $Nu = 0{,}032 \cdot Re_f^{0,8} \cdot Pr_f^{0,33}$, где Re_f и Pr_f — значения критериев, подсчитанные при т-ре воды. А. Р.

76999. Сокращенный способ вычисления коэффициента теплоотдачи. Эйкерс, Сампсон (Shorten heat transfer problems. Akers W. W., Sampson O. A.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 3, 152 (англ.)

Критериальное ур-ние для определения коэфф. теплоотдачи α в условиях вынужденной конвекции в трубах $Nu = 0{,}023\,Re^{0,8} \times Pr^{0,33}$ представлено в форме: $\alpha = 0{,}023 \times (G^{0,8} / D^{0,2})\,\Phi$, где G — весовая скорость, D — диаметр и Φ — коэфф., характеризующий физ. свойства среды. В случае обтекания труб в поперечном направлении $\alpha = 0{,}21\,(G_{макс}^{0,6} \times \mu^{0,2} / D^{0,4})\,\Phi$, где $G_{макс}$ — весовая скорость в наименьшем сечении, μ — вязкость, *кг* (масса)/*м · час*. Составлена номограмма для определения Φ для смесей углеводородных газов и смесей этих газов с водородом, охватывающая т-ры от —18° до 540° и значения среднего молекулярного веса 2—320. Величина Φ мало зависит от давления, что позволяет пользоваться номограммой для давлений до 70 *кг/см²* без каких-либо поправок. Ю. П.

77000. Исследование теплоотдачи к жидкому азоту Дин, Томпсон (Study of heat transfer to liquid nitrogen. Dean L. E., Thompson L. M.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № SA-4, 7pp. (англ.)

Исследована теплоотдача к жидкому азоту в условиях вынужденной конвекции, ядерного и пленочного кипения при течении жидкости в кольцевом канале с $Re = 2 \times 10^5$. Поверхность нагрева выполнена из горизонтально расположенной трубы нержавеющей стали диам. 4,8 *мм* со стенкой толщиной 0,25 *мм*, которая включалась в цепь постоянного тока; длина нагреваемого участка 50 *мм*. Нагревательный элемент расположен по оси стеклянной трубки, внутри которой протекал азот; последняя заключена в кожух из органич. стекла, заполненный сухим газообразным азотом. Опыты проводились при трех различных давлениях: $p = 21$, 35 и 42 *ата*, одно из которых приближалось к крит. ($p_{кр} = 34{,}6$ *ата*). В условиях вынужденной конвекции при отсутствии кипения при скорости жидкости $w = 12$ *м/сек* ($Re = 2 \times 10^5$) в канале с эквивалентным диам. 0,0035 *м* коэфф. теплоотдачи $\alpha = 3450$ *ккал/м² · час · град* (с точностью ± 7%). Ядерное кипение наблюдалось при $p < p_{кр}$ в узкой области значений температурного напора (Δt); влияние w выражено слабо, так как основное турбулизирующее действие оказывают образующиеся пузырьки пара. Переход в область пленочного кипения при $p < p_{кр}$ затруднителен: происходит очень резкое возрастание Δt, сопровождающееся перегоранием греющей трубки. При $p > p_{кр}$ ядерное кипение вообще не наблюдалось: так, при $p = 42$ *ата* переход от условий теплоотдачи при вынужденной конвекции без кипения к пленочному кипению начинается при $\Delta t = 42 \div 47°$ и завершается при $\Delta t = 550°$; при этом уд. тепловая нагрузка q возрастает с $1{,}27 \times 10^6$ до $4{,}2 \times 10^6$ *ккал/м² · час*, в то же время α уменьшается с 3450 до 760 *ккал/м² · час · град*. Прогорание и разрушение греющей трубки наступает при $q_{макс}$, значение которой зависит от давления, скорости и физ. свойств жидкости, а также от свойств самой поверхности нагрева. При $p < p_{кр}$ (в опытах $p = 21$ *ата*) $q_{макс} \approx 1{,}4 \times 10^6$ *ккал/м² · час*, чему соответствует $\Delta t_{макс} = 33{,}5°$; при $p \geqslant p_{кр}$ были достигнуты $q = 7 \times 10^6$ *ккал/м² · час* и $\Delta t = 1100°$. Описан характер разрушения греющих трубок и приведены данные металлографич. анализа. Ю. П.

77001. Применение смеси хлористого и бромистого алюминия в качестве теплоносителя. Робин В. А., Теплоэнергетика, 1956, № 7, 27—34

Исследованы физ.-хим. и теплофиз. свойства эвтектич. смеси хлористого и бромистого алюминия [I] как теплоносителя. Опыты проводились с технич. продуктами. Найдено, что для эвтектич. точки содержание $AlCl_3$ в I составляет 20—25 вес.% и т-ра плавления эвтектики равна 67—68°. Давление пара кипящей I составляет (в *ата*) при 200° — 1,12, 250° — 2,6, 300° — 6,13 и при 350° — 12,0. Теплоемкость жидкости равна 0,15 *ккал/кг град*, теплоемкость пара 0,07—0,075 *ккал/кг град*, теплоемкость твердого сплава $0{,}07 + 1{,}05 \cdot 10^{-3}\,(t + 273)$. Теплота плавления I $r_t = 54{,}72 - 0{,}071\,t$. Приведены данные об. уд. весах, вязкости и коэфф. теплопроводности жидкости и пара, а также о поверхностном натяжении жидкости. Результаты испытаний на коррозию, которые проводились в течение 24—620 час. при 200—500°, показали, что при действии I на Fe происходит равномерное растворение металла с поверхности; межкристальной и точечной коррозии не обнаружено. Исследована теплоотдача при кипении I на горизонтальной и вертикальной трубках в условиях свободной конвекции и найдено, что в обоих случаях коэфф. теплоотдачи α может быть подсчитан по ур-нию $\alpha = 0{,}625 \cdot q^{0,7}$, где q — тепловая нагрузка, *ккал/м² час*. Тепловая нагрузка отвечающая явлению кризиса пузырькового кипения, оказалась равной 80 000—100 000 *ккал/м²час*. Переход от пленочного к пузырьковому кипению (второй кризис кипения) имеет место примерно при 35 000 *ккал/м² час*. Для случая кипения в условиях естественной циркуляции α может быть определен из ур-ния $Nu = 0{,}048 \cdot Re^{0,8}$ А. Р.

77002. Новый метод подбора калориферных установок. Сандер А. А., Тр. Новосибир. инж.-строит. ин-та, 1955, **5**, 245—256

77003. Конструкция и расчет теплообменников. Янке (Gestaltung und Berechnung von Wärmeaustauschern. Janke W.), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 24, 853—856 (нем.)

Введено понятие о к.п.д. η теплообменника (Т) и

приведены максим. значения η для Т различных типов. Приведено основное дифференциальное ур-ние теплообмена и рассмотрены факторы, влияющие на интенсивность теплоотдачи, критериальное ур-ние для определения коэфф. теплоотдачи и ур-ние для вычисления его в явном виде. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 38376. Э. Н.

77004. **Расчет распределения температуры в теплообменнике типа «открытая труба в трубе». Силваи** (Hőmérsékleteloszlás számítása kettőscsöves hőcserélőben. Szilvay Gézáné), A magyar tud. akad. Alkalm. mat. int. közl., 1954 (1.55), 3, № 1-2, 265—274 (венг.; рез. русс., нем.)

Дано решение задачи о распределении т-р в теплообменнике типа «открытая труба в трубе» при постоянной скорости газового потока для двух случаев: 1) произвольного распределения наружной т-ры и любой т-ры на входе газового потока; 2) постоянства т-ры газового потока в радиальном направлении. Ю. П.

77005. **Коллектор новой конструкции, обеспечивающий равномерное распределение жидкости.**— (New head design distributes flow evenly.—), Chem. Engng, 1956, 63, № 3, 118, 120 (англ.)

Описана новая конструкция коллектора трубчатого теплообменника, обеспечивающая равномерное распределение жидкости по трубкам и характеризующаяся небольшими свободными объемом и сопротивлением. Ю. П.

77006. **Проектирование теплообменников. Часть II. Теплопередача. Донохью** (Heat exchanger design. Part 2. Heat transfer. Donohue Daniel A.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 10, 129—138 (англ.)

Рассмотрена методика расчета поверхности теплопередачи для кожухотрубных теплообменников. Для вычисления среднелогарифмич. разности т-р построены вспомогательные графики применительно к кожухотрубным теплообменникам с двумя или бо́льшим числом ходов жидкости в трубном пространстве и с одним или двумя ходами в межтрубном пространстве; приведены также ф-лы, на основании которых построены эти графики. При ламинарном движении жидкости в трубках ($Re < 2100$) для определения коэфф. теплоотдачи h рекомендуется ф-ла: $Nu = 1{,}86\,[Re \times Pr \times (D_i/L)]^{1/3}\,(\mu/\mu_w)^{0{,}14}$, где D_i — внутренний диаметр трубки, L — ее длина, μ и μ_w — вязкость жидкости при средней т-ре потока и т-ре стенки. При значениях $Gr > 25\,000$ значение h должно быть умножено на 0,8 $(1 + 0{,}015\,Gr^{1/3})$. При турбулентном движении жидкости в трубках для определения h рекомендуется ф-ла: $Nu = 0{,}027\,(Re)^{0{,}8}\,(Pr)^{1/3}\,(\mu/\mu_w)^{0{,}14}$. Значение h для жидкости, протекающей в межтрубном пространстве кожухотрубного теплообменника со сплошными сегментными перегородками, определяется по ф-ле: $Nu = 0{,}22\,(Re)^{0{,}6}\,(Pr)^{1{,}3}\,(\mu/\mu_w)^{0{,}14}$, причем $Re = (D \cdot G_e/\mu)$, где $G_e = (G_c \times G_b)^{1/2}$; G_c — весовая скорость жидкости в поперечном сечении, G_b — весовая скорость жидкости через отверстие в перегородке, D — наружный диаметр трубок. Для решения приведенных ур-ний составлены номограммы. Часть I см. РЖХим, 1956, 38375. Ю. П.

77007. **Расчет башенных газоохладителей. Брук** (Computing cooling tower performance. Brooke Maxey), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 3, 183—185 (англ.)

Изложены упрощенные приемы расчета контактных башенных воздухоохладителей — определение кол-ва воздуха; тепловой нагрузки; условий, исключающих выделение отложений на контактной поверхности; мощности вентиляторов; размеров охладителя. Приведены расчетные примеры. Ю. П.

77008. **Развитие холодильной техники. Мейснер** (Die Weiterentwicklung der Kältetechnik. Meißner W.), Kältetechnik, 1956, 8, № 2, 34—39 (нем.)

Освещены некоторые достижения современной техники низких т-р: 1) получение кислорода по схеме с одним низким давлением с применением эффективных турбодетандеров (к. п. д. ~ 86%), что позволило повысить надежность эксплуатации и снизить расход электроэнергии до 0,37 ÷ 0,49 *квт-ч/м³* O_2 (в зависимости от чистоты O_2); 2) получение этилена из соответствующей фракции коксового газа, содержащей CH_4, C_2H_4 (34%), C_2H_6, C_3 и выше, а также примеси CO, C_2H_2; чистота продукта (C_2H_4) 99,9%, расход электроэнергии 2,6 *квт-ч/м³* сырого газа; 3) получение жидких воздуха, азота при помощи газовых холодильных машин фирмы Филипс (РЖХим, 1956, 11799, 42040); 4) получение низких т-р с использованием эффекта Пельтье на базе полупроводников; в США уже сооружены холодильные шкафы на этом принципе; 5) получение жидких H_2 и He; ныне сооружаются установки, производительность которых достигает 200 ÷ 300 *л/час*. Приведена схема получения дейтерия методом ректификации жидкого водорода и указано, что получение тяжелой воды ректификацией жидкого H_2 (с последующим окислением получаемого дейтерия) примерно в 25 раз дешевле получения ее методом электролиза. Построена ректификационная установка для переработки 6000 *м³H₂/час*, дающая дейтерий чистотой 99,7% с последующим получением 800 *г/час* D_2O. Жидкий H_2 применяется в камере для фотографирования пути ядерных частиц высоких энергий. Принцип устройства камеры аналогичен камере Вильсона, но вместо переохлажденных паров H_2O использованы пары H_2. Транспортировка жидкого He в сосудах Дюара дешевле, чем в газообразном состоянии в баллонах высокого давления. Э. Н.

77009. **Многоступенчатые абсорбционные холодильные установки. Часть II. Рихтер** (Mehrstufige Absorptions-Kälteanlagen. II. Richter K. H.), Kälte, 1954, 7, № 2, 49—56 (нем.)

Рассматриваются многоступенчатые абсорбционные холодильные установки, их преимущества и области применения. Даны описание и теоретич. анализ работы абсорбционно-резорбционных холодильных установок немецких фирм с одинаковыми и различными т-рами в испарителе и дегазаторе. Приведено сравнение с эжекционными холодильными установками. Рассмотрены низкотемпературные двухступенчатые абсорбционные холодильные установки, работающие с одним генератором и двумя ступенями испарения. Приведены данные по установкам, выпускаемым английскими и американскими фирмами. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 49541. Г. В.

77010. **Хладоагент F-115. Планк** (F 115, ein vernachlässigtes Kältemittel. Plank R.), Kältetechnik, 1956, 8, № 4, 127—128 (нем.)

Приведены свойства C_2F_5Cl (F-115): т-ра кипения при атмосферном давлении —38°, объемная холодопроизводительность при т-ре исп. —15°, т-ре конд. 30° и т-ре переохлаждения 25° равна 490 *ккал/м³*. Рассмотрены специфич. свойства F-115, обусловленные высокой степенью фторирования. Р. А.

77011. **Действие монохлордифторметана на электрическую изоляцию. Элси, Флауэрс** (The reaction between electrical insulating paper and monochlorodifluoromethane. Elsey H. M., Flowers L. C.), Refrig. Engng, 1956, 64, № 4, 31—33, 78 (англ.)

Исследовано действие дихлордифторметана (I) и монохлордифторметана (II) на различные виды бумажной изоляции, применяемой в моторах герметизированных холодильных установок. Опыты проводились с полосками изоляционной бумаги, бумажным шнуром и хлопчатобумажным волокном, которые выдерживались длительное время (до 10 недель) в запаянных ампулах со смесью I (или II) со смазочным маслом при 125°. Найдено, что все материалы темнеют, теряют эластичность,

становятся хрупкими и разрушаются в II значительно быстрее, чем в I. Особое внимание было обращено на осушку примененных в опытах хладоагентов и материалов, и таким образом было доказано, что разрушение целлюлозы не является следствием гидролиза хладоагентов. Установлено, что целлюлоза разрушается хлористым водородом, который образуется при пиролизе II, протекающем по ур-нию $2CHClF_2 \rightarrow C_2F_4 + 2HCl$. Хотя скорость этой р-ции при исследованных т-рах очень мала и кол-во образующегося HCl ничтожно, даже следы HCl быстро разрушают целлюлозу. А. Р.

77012. **Обзор изоляционных материалов, применяемых при температуре, ниже температуры окружающей среды. Сондерс** (A survey of insulation materials as applied for use in temperatures lower than atmosphere. Saunders R.), Mod. Refrig., 1956, **59**, № 697, 128—129, 131—132 (англ.)

Рассмотрены свойства изоляционных материалов и требования, которые должны предъявляться к теплоизоляционным материалам холодильных установок. А. Р.

77013. **Испарение жидкости с поверхности продольно обтекаемой пластинки. Самозванцев М. П.,** Теплоэнергетика, 1956, № 5, 34—40

Теоретически исследованы закономерности процесса испарения жидкости с продольно обтекаемой пластинки в области высоких т-р окружающей среды. Показано, что при больших скоростях испарения нарушается подобие процессов тепло- и массообмена. Полученные результаты сопоставлены с критериальными зависимостями при малых скоростях испарения и эксперим. данными. Р. А.

77014. **Диаграммы и уравнения для расчета процессов выпаривания. Киршбаум** (Charts and Formulae for evaporation processes. Kirschbaum E.), Engrs'Digest., 1954, **15**, № 1, 21—24 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 49572.

77015. **К вопросу об естественной циркуляции в вакуум-аппаратах. Чекулаев Н. М.,** Тр. Вологод. молоч. ин-та, 1955, № 13, 261—283

Проведены исследования естественной циркуляции сахарных р-ров, цельного и обезжиренного молока (с сахаром и без сахара) при выпаривании в вакуум-выпарной установке лабор. типа из стекла с однотрубчатым вертикальным циркуляционно-нагревательным контуром. Установлены три основные разновидности естественной циркуляции: жидкостная, парожидкостная и раздельная, и дана их характеристика. В. Ф.

77016. **Одинаковонаправленный тепло- и массообмен при высокой относительной влажности в колонне со смоченными стенками. Кэрнс, Ропер** (Uni-directional heat and mass transfer at high humidities in a wetted wall column. Cairns R. C., Roper G. H.), Chem. Engng Sci., 1955, **4**, № 5, 221—228 (англ.)

Исследован процесс охлаждения и одновременной осушки горячего влажного воздуха, поступающего в полую колонну, по внутренним стенкам которой стекает пленкой охлаждающая вода. При этом потоки тепла и в-ва направлены к стекающей пленке воды. Опытная установка и методика работы описаны авторами ранее (РЖХим, 1955, 34776). Опыты проводились при высокой относительной влажности воздуха: содержание водяного пара в газовой пленке составляло 0,49—0,80 молекулярной доли. В таких условиях известные ур-ния Чилтона и Колберна (Chilton T. H., Colburn A. P., Industr. and Engng Chem., 1934, **26**, № 11, 1183—1186) и Колберна и Дру (Colburn A. P., Drew T. B., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1937, **33**, 197—215) неприменимы. На основании опытных данных авторы получили ур-ние: $[h/(cG)]Pr^{2/3}\times(P_1/PP)^{-0,22}/[1+(a/2)] = 0,025\ Re^{-0,2}$; где h — конвективный коэфф. теплоотдачи: c — уд. теплоемкость; G — весовая скорость; P_1 — логарифмич. среднее парциальное давление инертного газа в газовой пленке; P — общее давление; a — соотношение между кол-вом физ. тепла, переносимого диффундирующими парами, и кол-вом тепла, переданного при отсутствии массопередачи. Как и следовало ожидать, перенос в-ва в направлении, совпадающем с направлением теплового потока, интенсифицирует теплопередачу. Количественно это отображается обеими группами (P_1/P и a, а не одним только a, как считалось ранее. Ю. П.

77017. **Всесоюзная научно-методическая конференция по массопередаче.**— Хим. пром-сть, 1956, № 3, 187—188

77018. **О теоретическом анализе диффузионных процессов. Кафаров В. В.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 40—46

Дается критич. анализ пленочной теории массопередачи. Указывается на недопустимость отождествления гидродинамич. условий на твердых и свободных поверхностях раздела. Отмечается отсутствие эксперим. доказательств наличия пленок на свободных поверхностях раздела. Пленочная теория сводит все явления массопередачи к молекулярной диффузии, не учитывает гидродинамич. условий процесса и не указывает пути интенсификации процессов массопередачи. Доказывается неправильность представлений о механизме процесса массопередачи, согласно которым стабильность границы раздела на свободных поверхностях создается за счет сил поверхностного натяжения, а роль турбулентного переноса уменьшается в каждой фазе по направлению к поверхности раздела фаз. Наличие свободных поверхностей является причиной возникновения турбулентности; при противоточном движении фаз создаются условия для возникновения вихрей, которые могут приводить к разрыву поверхности раздела, что вызывает резкое увеличение потока в-ва и энергии. С увеличением турбулентности возрастает роль турбулентной диффузии и при развитой турбулентности роль молекулярного переноса становится пренебрежимо малой. Высказывается предположение о существовании трех режимов переноса энергии и в-ва в зависимости от значения критерия Рейнольдса (Re). При малых значениях Re имеет место гидродинамически ламинарный режим, в котором преобладающую роль играет молекулярный обмен. Этот режим может возникнуть только в однофазном потоке у твердой поверхности. С увеличением Re наступает промежуточный режим, в котором перенос осуществляется как молекулярной, так и турбулентной диффузией. С дальнейшим увеличением Re возникает режим развитой свободной турбулентности — режим эмульгирования. Для этого режима определяющий гидродинамич. критерий выражает отношение сил инерции к силам турбулентного трения, а в определяющий критерий массообмена Пекле входит коэфф. турбулентной диффузии. См. также РЖХим, 1956, 31416. В. К.

77019. **Графоаналитическое определение коэффициентов переноса вещества в белковых материалах. Маковозов М. И.,** Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 6, 58—63

На основании опытных данных по кинетике сорбции влаги предложен графоаналитич. способ определения коэфф. потенциалопроводности D и коэфф. массообмена β_ω. Метод применим для определения D и β_ω во всех влажных телах, по форме приближающихся к пластине. Определены и приведены значения D и β_ω для сухого молока, дифибринированной крови, панкреатина и сухих яичных продуктов. А. Р.

77020. **Определение термоградиентного коэффициента переноса вещества в коллоидных материалах. Ласточкин Я. Л.,** Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, № 4, 54—59

Для определения коэфф. термовлагопроводности δ в порошковых материалах (М) стеклянный цилиндр (диам. 42 *мм*, длина 70 *мм*) с исследуемым М размещал-

ся между двумя термостатами. Один из термостатов заполнялся льдом, а другой — водой с нагревателем и терморегулятором. По длине трубки в М закладывались 4 термопары, а торцы трубки изолировались от влаги так, что образец не подвергался сушке. В М устанавливалось стационарное поле т-р и, соответственно, постоянное поле влажности. После установления теплового равновесия измерялись т-ры t и отбирались пробы для определения влаги в разных точках образца; δ определялось из выражения $\delta = -\Delta U / \Delta t$. Определены значения δ для ряда мясных и молочных продуктов при различных влажностях исследуемых образцов и различных т-рах прогрева. Найдено, что для исследованных колл. материалов δ не зависит от т-ры и увеличивается с возрастанием U; максим. значение δ для этих М находится около крит. влажности. А. Р.

77021. Периодическая и непрерывная дистилляция. **Хайет** (Batch v. continuous distillation. Highet H. C.), Chem. and Process Engng, 1954, 35, № 2, 47 (англ.)

Критические замечания к статье (РЖХим, 1954, 31880). С. К.

77022. Колонны с промежуточными выводами для ректификации многокомпонентных смесей. Франклин, Гулчер (Columns with sidestreams in multicomponent distillation. Franklin N. L., Goulcher R. W.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, 33, № 4, 264—279 (англ.)

Для трехкомпонентной смеси показано применение диаграммы разделения (РЖХим, 1955, 28101) с целью оценки изменений составов продуктов разделения при промежуточном отборе продуктов из средней части колонны и меняющихся значениях флегмового числа. Выполненный анализ дает представление о качеств. изменениях, происходящих в колонне, и указывает способы применения диаграммы разделения при расчетах колонн с промежуточными выводами при ректификации многокомпонентных смесей. Ю. П.

77023. Колонны для прецизионной разгонки системы Куна. Манд (Colonne à rectifier de précision, système Kuhn. Mende H.), Génie chim., 1956, 75, № 1, 4—14 (франц.; рез. англ., исп.)

Колонна системы Куна для пленочной ректификации состоит из пучка вертикальных трубок небольшого диаметра, которые закреплены в трубных решетках. Нижние концы трубок выведены в паровое пространство куба, обогреваемое электрич. током. Верхние участки трубок образуют конденсатор: они охлаждаются снаружи, причем на внутренней поверхности образуется флегма, стекающая пленкой по внутренней поверхности трубок, взаимодействуя с поднимающимися из куба парами. Дистиллат выводится в парообразном состоянии и конденсируется в холодильнике. Для поддержания адиабатич. условий колонна окружена греющей рубашкой: в нижней ее части кипит спец. жидкость, пары которой конденсируются в особом холодильнике, откуда жидкость стекает обратно в рубашку. В настоящее время выпускаются полупромышленные модели таких колонн, которые по своему разделительному действию эквивалентны ~400 тарелкам. Колонны отличаются малым сопротивлением; применять их целесообразно для ректификации небольших кол-в трудноразделяемых смесей. Изложены основные положения теории работы таких колонн, разработанной ранее. См. также РЖХим, 1956, 18864. Ю. П.

77024. Унос с колпачковых тарелок. Аттеридж, Лемьё, Шрейнер, Сандбак (Entrainment from bubble-cap trays. Atteridg P. T., Lemieux E J., Schreiner W. C., Sundback R. A.), A. I. Ch. E Journal, 1956, 2, № 1, 3—12 (англ.)

Исследовался унос жидкости с тарелок, снабженных стандартными прямоугольными колпачками размером 340 × 70 *мм* при числе колпачков 8, 12 и 16. Опыты проводились с водой и воздухом на модели, содержавшей 3 тарелки размером 1600 × 460 *мм*, расположенные одна от другой на расстоянии 610 *мм*. Тарелки помещались в стеклянную колонну прямоугольного сечения, что позволяло осуществлять визуальные наблюдения. Воздух подавался центробежной воздуходувкой производительностью 170 $м^3/мин$; расход воды менялся в пределах 1,1—68 $м^3/час$. Помимо исследования уноса, определялись сопротивления сухих и работающих тарелок, условия течения жидкости по тарелке и слива ее; соответствующие данные представлены в графич. форме. Установлено: унос увеличивается с уменьшением пути жидкости по тарелке; унос уменьшается с увеличением расстояния между колпачками; уменьшение числа прорезей в колпачках при сохранении той же площади для прохода газа практически не влияет на унос; увеличение или уменьшение расхода жидкости может привести к увеличению или уменьшению уноса, так как кривые, выражающие унос при определенном расходе воздуха, имеют максимум или минимум. Ю. П.

77025. Влияние плотности орошения на скорость абсорбции окислов азота серной кислотой. Бухман А. С., Малин К. М., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 3, 334—341

Экспериментально исследовано влияние плотности орошения на коэфф. скорости абсорбции $K_г$ окислов азота (I) серной к-той (II) при различных скоростях газа V. Опыты производились в стеклянной колонне с орошаемыми стенками. Конц-ия II была равна 78%, конц-ия I колебалась от 4 до 4,5% $NO \cdot NO_2$ и т-ра изменялась в области 20—60°. Найдено, что зависимость между общим сопротивлением абсорбции $1/K_г$ и частным сопротивлением газовой пленки, выраженным через $1/V^n$ (где n — коэфф., зависящий от т-ры) при постоянной плотности орошения, представляет собой, для всех исследованных т-р, прямые, проходящие через начало координат, и, таким образом, сопротивление жидкостной пленки равно нулю. При полной смачиваемости стенок колонны увеличение кол-ва орошения практич. влияния на $K_г$ не оказывает. А. Р.

77026. Расчет абсорбционных насадочных колонн. Гойдя (Calculul coloanelor de absorbţie cu umplutură. (Partea II-A). Goidea D.), Rev. chim., 1954, 5, № 5, 207—212 (рум.; резюме русс.)

Приведен общий обзор по расчету коэфф. абсорбции для насадочных колонн, поверхности фазового контакта, объема насадки, а также расчетные ф-лы для частных случаев абсорбции. Рассмотренный способ расчета абсорбционных насадочных колонн иллюстрирован примером. Библ. 9 назв. Начало см. РЖХим, 1956, 38399. Ю. Д.

77027. О механизме барботажной абсорбции. Кишиневский М. Х., Мочалова Л. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 170—175

При абсорбционных процессах, сопровождающихся р-циями второго порядка, численное значение времени контакта фаз $\Delta\tau$ можно определить на основании теоретич. ур-ния (РЖХим, 1956, 15026), если известны сопротивления жидкой и газовой фаз, а также коэфф. растворимости и константа скорости р-ции. В случае барботажной абсорбции, в определенном интервале значений скорости барботажа, можно считать $\Delta\tau = r/\omega$, где r — радиус пузырька, *см*; ω скорость подъема, *см/мин*. Это позволяет сопоставить значения $\Delta\tau$, рассчитанные по теоретич. ур-нию и определенные из гидродинамич. условий процесса. Барботажная абсорбция CO_2 водн. р-рами NaOH осуществлялась в стеклянном барботере диам. 32 *мм* и высотой 110 *мм* с боковым вводом газа в нижнюю часть; расстояние от центра входного отверстия до зеркала жидкости 12 *мм*. Опытные

данные подтвердили, что значения Δτ, рассчитанные по теоретич. ур-нию и установленные из гидродинамич. условий, совпадают. Показано, что значение эффективного коэфф. диффузии намного выше коэфф. молекулярной диффузии. Ю. П.

77028. Некоторые теоретические сведения об экстракции и адсорбции. Дирикс (Někteřé theoretické úvahy o extrakci a adsorpci. Dierichs Alfred), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 6, 225—231 (чеш.; рез. русс., англ.)

Показана возможность установления расчетным путем хода процессов экстракции и адсорбции, в частности определения конц-ии продуктов и необходимого числа ступеней процесса. Дан пример расчета извлечения фенола из фенольных вод. Установлено, что в данном случае способ экстракции имеет преимущества перед способом адсорбции. Г. Ф.

77029. Применение ледяного психрометра в сублимационных сушильных установках. Смольский Б. М., Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1956, № 55, 119—121

Для определения парц. давления водяного пара в сублимационных сушильных установках предложен ледяной психрометр, состоящий из двух термопар (Т), защищенных экраном от воздействия лучистого тепла. На чувствительной части одной Т наморожен кусочек льда и она показывает т-ру испарения льда $t_л$, а другая Т — т-ру в сублиматоре $t_с$. По этим величинам, в зависимости от общего давления среды $P_{общ}$, находится $P_п = P_л - CP_{общ}[1-(t_л+273)/(t_с+273)]^2$, *мм.* рт. ст., где психрометрич. коэфф. $C = 0{,}182(\alpha D/\beta\lambda)^{1,75}$. В этих выражениях $P_л$ — давления у поверхности льда, *мм* рт. ст., α — коэфф. теплоотдачи, *ккал/м²·час·град.*, D — коэфф. диффузии, *м²/час*. β — коэфф. испарения, *м²/час*, и λ — коэфф. теплопроводности, *ккал/м²·час град.* А. Р.

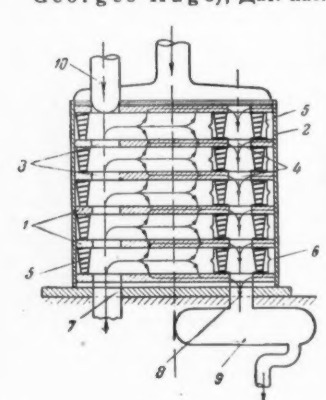
77030. Теория адиабатических сушилок периодического действия. Стандарт (The theory of adiabatic batch driers. Standart G.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 82—94 (англ., резюме русс.)

См. РЖХим, 1956, 42070.

77031. Основные сведения об уплотнениях. Бон, Крейгсман (Enkele grondbeginselen van afdichtingen. Boon E. F., Krijgsman A.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 27, 526—532 (голл.; рез. англ.)

Описаны некоторые свойства прокладочных и уплотнительных материалов. Г. Ф.

77032 П. Фильтрпресс. Мос (Filterpresse. Moos Georges Hugo), Дат. пат. 79102, 12.04.55



Фильтрпресс состоит из ряда круглых пластин *1* из грубой сетки, установленных в цилиндрич. кожухе *2* и имеющих отверстия *3* и *4*. Между пластинами установлены дистанционные пружины *5*. Отверстия *3* образуют канал для подачи суспензии, а *4* — канал для отвода фильтрата. *4* сообщаются эластичными (резиновыми) рукавами *6*, края которых закреплены на краях *4*. Суспензия поступает через отверстие *7*, фильтруется сквозь материал, покрывающий обе стороны пластин *1*, и проходит по ним через *4* и выходное отверстие *8* в резервуар *9*. Поршень *10* служит для вытеснения суспензии из фильтрата при его освобождении. К. Г.

77033 П. Нагреватель (Fluidheaters.) [Petro-Chem. Process Co., Inc.]. Англ. пат. 708126, 28.04.54

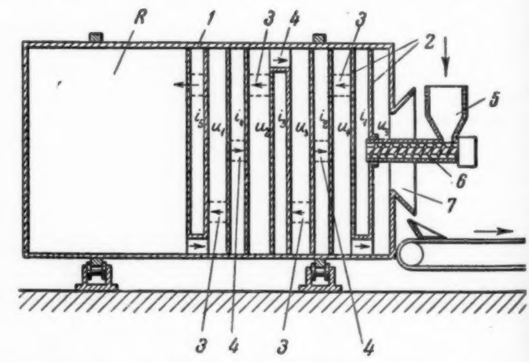
Нагреватель для парообразных углеводородов состоит из ряда плоских радиальных пучков труб, концы которых объединены верхним и нижним коллекторами; трубки заключены в цилиндрич. футерованный кожух, в днище которого установлены горелки; по окружности кожуха также установлен ряд горелок. Теплоотдача от горячих продуктов сгорания к трубам происходит в основном за счет теплового излучения. Продукты сгорания выводятся через штуцер в верхнем днище кожуха. Нагреваемые углеводороды движутся в трубах, куда они попадают через один из коллекторов, и выводятся из труб через 2-й коллектор. Ю. П.

77034 П. Теплообменный аппарат в холодильных системах (Heat transfer apparatus in refrigeration systems) [Servel, Inc.]. Англ. пат. 718978, 24.11.55

Аппарат представляет собой цилиндрич. трубу, ось которой наклонена под небольшим углом к горизонту; на внутренней поверхности трубы выполнены узкие винтовые канавки с большим шагом. Жидкость подается со стороны приподнятого конца трубы и движется под действием силы тяжести к противоположному ее концу. При этом, под влиянием капиллярных сил, жидкость поднимается по винтовым канавкам; в нисходящих частях канавок, благодаря наклону трубы, напор жидкости превышает напор в восходящей части, что обусловливает стекание жидкости вниз (восходящая и нисходящая части канавки подобны сифону). Описанное устройство обеспечивает равномерное смачивание жидкостью внутренней поверхности трубы и большую контактную поверхность. Аппарат может быть использован в качестве абсорбера или испарителя абсорбционной холодильной установки. Ю. П.

77035 П. Вращающаяся печь с рекуперационными камерами. Каллинг, Юханссон (Drehofen mit Rekuperatorkammern. Kalling Michael Sture, Johansson Folke Carl Evald) [Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag]. Пат. ФРГ 933086 15.09.55

Печь I имеет реакционную *R* и рекуперационную зоны. Последняя представляет собой ряд небольших камер *i* и *u*, образованных вертикальными перегородками *2*. Эти камеры сообщаются каналами *3* и *4*. Исходный материал из бункера *5* шнеком *6* загружается в камеру i_1, из которой по каналам *3* перемещается через



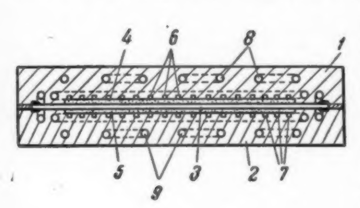
камеры i_2, i_3, i_4, i_5 в *R*. Из последней материал по *4* движется через камеры *u* и выгружается через *7*. Противоточное движение исходного и полученного материалов обеспечивает рекуперацию тепла через стенки камер *i* и *u*. Для улучшения условий теплообмена *2* рекомендуется изготовлять из тонкого рифленого металла. В. К.

77036 П. Аппарат для разделения жидкостей методом термодиффузии (Apparatus for separating liquids by thermal diffusion) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 728562, 20.04.55

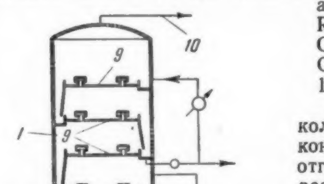
Аппарат состоит из двух концентрич. трубок с небольшим зазором между ними, поверхности которых поддерживаются при различных т-рах, отличается применением дистанционных перегородок (ДП), исключающих возможность соприкосновения обеих поверхностей. ДП выполняются из материала инертного и непроницаемого в отношении разделяемых жидкостей, в виде отрезков проволоки или шнура, располагающихся на одной из поверхностей. Материалом ДП может быть металл, стекло, пластмасса, причем к поверхности они крепятся сваркой, пайкой, наплавлением или с помощью зажимов, винтов; возможна фиксация ДП за счет сил трения. Ю. П.

77037 П. Аппарат для термодиффузионного разделения жидкостей. Джонс (Thermal diffusion apparatus and method. Jones Arthur Letcher) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2720979, 18.10.55

Аппарат состоит из двух горизонтальных массивных плит *1* и *2*, непроницаемых для жидкостей, между которыми при соединении образуется узкая полость *3*, куда вводится жидкость, подлежащая разделению. *3* ограничивается пористыми перегородками *4* и *5*, которые сообщаются с системами каналов *6* и *7*, служащими для отвода пордиффундировавшей жидкости. В *1* и *2* заложены змеевики *8* и *9*, через которые циркулируют нагревающая и охлаждающая жидкости, создающие необходимый температурный градиент в вертикальном направлении. Ю. П.



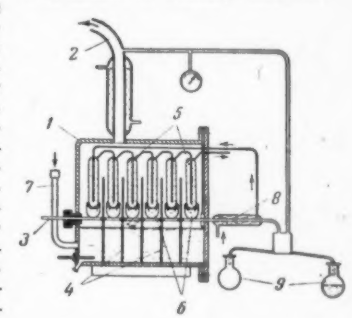
77038 П. Способ фракционирования и аппарат для его осуществления. Эрвин (Fractionating method and apparatus. Irvine Robert L.) [Gulf Oil Corp.] Пат. США 713023, 12.07.55



Ректификационная колонна состоит из концентрационной *1* и отгонной *2* секций, разделенных тарелкой *3*, жидкость с которой выводится в сборник *4* и не попадает в секцию *2*. Жидкая смесь, подлежащая разделению, вводится в отгонную секцию *2*, в нижней части которой размещен элемент *5*, имеющий форму усеченного конуса с мелкими перфорированными отверстиями *6* по поверхности. Жидкость собирается на кольцевой тарелке *7* и сливается на внутреннюю поверхность конуса *5*, где взаимодействует с паром, проходящим сквозь *6*. Неиспаренная жидкость собирается в нижней части *8* колонны, откуда выводится. Пары из секции *2* через колпачки на тарелке *3* поступают в *1*, на тарелках *9* которой происходит ректификация. Дистиллат выводится сверху по линии *10*. Ю. П.

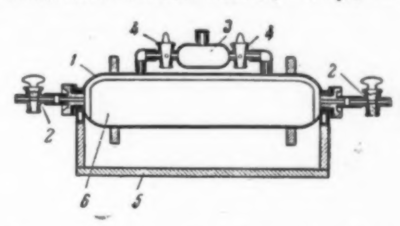
77039 П. Аппарат для молекулярной дистилляции. Кретчмар (Apparatus for molecular distillation. Kretchmar Gustave) [The Givaudan Corp.]. Канад. пат. 513564, 7.06.55

По оси цилиндрич. корпуса дистиллятора *1*, соединенного трубой *2* с высоковакуумным насосом, смонтирован горизонтальный вал *3* с дисками *4*. Между дисками установлены плоские поверхностные конденсаторы *5*, через которые последовательно протекает охлаждающая жидкость. Под *5* смонтированы сборники дистиллата *6*. В-во, подлежащее дистилляции, подается по трубке *7* и заполняет нижнюю часть *1*; при вращении *4* это в-во растекается по ним тонкой пленкой и испаряется, а конденсат собирается в *6* и выводится через холодильник *8* в сборники *9*. Скорость вращения *3* выбирается такой, чтобы за один оборот с поверхности *4* испарилась только небольшая часть находящейся на них жидкости. А. Р.



77040 П. Аппарат для измерения количества абсорбирующегося газа. Дроз (Gas measuring absorption apparatus. Droz A.), Англ. пат. 711110, 23.06.54

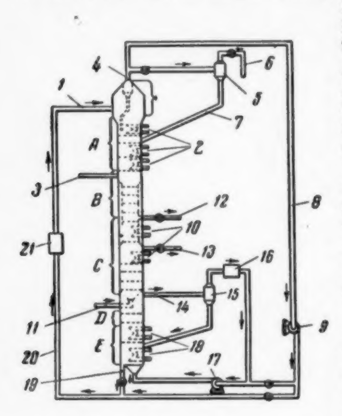
Аппарат состоит из баллона *1* известной емкости с двумя кранами *2*. Сосуд *3* соединен с *1* каналами, перекрываемыми кранами *4*. Аппарат размещается на подставке *5* и может поворачиваться вокруг своей оси. Баллон заполняется газовой смесью, а сосуд *3* — абсорбентом. Аппарат переводится в вертикальное положение и при открытии *4* абсорбент перетекает в *1*. Затем аппарат вновь размещается на *5* и вручную поворачивается так, чтобы все стенки и перегородки *6*, установленные в *1* для увеличения поверхности контакта, были смочены абсорбентом. А. Р.



77041 П. Метод проведения процессов адсорбции, десорбции и дегидратации в движущемся слое адсорбента. Фриц, Этерингтон (Method for adsorbing, desorbing, and dehydrating adsorbent in fluid adsorption system. Fritz Robert J., Etherington Lewis D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2723000, 8.11.55

Описано разделение газовой смеси, компоненты которой V и W различаются по величине адсорбции. Аппарат представляет собой вертикальную колонну, имеющую пять секций: адсорбционную А, ректификационную В, десорбционную С, дегидратационную D и охладительную Е. Гранулированный сорбент (ГС) поступает в А по трубе *1* и перемещается сверху вниз, охлаждаясь с помощью змеевиков *2*. Газовая смесь подается в нижнюю часть А по трубе *3*. Легкая неадсорбированная фракция V удаляется по трубе *4*, освобождается от унесенного ГС в сепараторе *5* и отводится по трубе *6*; ГС из *5* по трубе *7* возвращается в А. Часть V отводит-

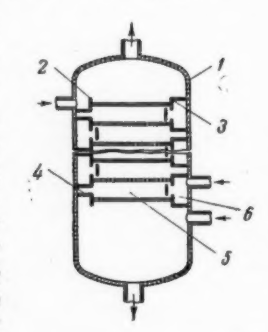
ся по трубе *8* и газодувкой *9* подается в нижнюю часть Е. В С ГС нагревается змеевиками *10* и освобождается от основной массы тяжелого адсорбированного компонента W. Для полного удаления W по трубе *11* подается водяной пар. Фракции десорбирующегося газа, содержащие W и некоторую часть V, отводятся по трубам *12* и *13*. В D подаваемый V обезвоживает ГС, удаляется по трубе *14*, освобождается в сепараторе *15* от унесенных частиц ГС, сушится в *16* и газодувкой *17* возвращается в А. Сухой, свободный от W и охлажденный в Е змеевиками *18* ГС выводится из Е по трубе *19* и потоком газа по трубе *20* через охладитель *21* вновь подается в А. А. Р.



77042 П. Конструкция и способ эксплуатации адсорберов с адсорбционным и теплоаккумулирующим слоями. Вемейер, Хельбиг (Verfahren und Vorrichtung zum Betrieb von mit Adsorptionsmittelschicht und Wärmespeicherschicht ausgerüsteten Adsorbern. Wehmeyer Georg, Helbig Paul). Пат. ГДР 10031, 1.07.55

Вертикальный цилиндрический адсорбер разделен двумя перфорированными горизонтальными перегородками на верхнюю часть, заполненную адсорбентом, среднюю часть, в которую через штуцер поступает газовая смесь, и нижнюю часть, заполняемую в-вом, аккумулирующим тепло, напр. гравием. Из средней части адсорбера газовая смесь поступает в верхнюю, где поглощаются адсорбируемые компоненты смеси, после чего оставшиеся компоненты смеси удаляются из адсорбера через верхний штуцер. Десорбция производится паром, подаваемым через верхний штуцер и отводимым из адсорбера через нижний штуцер. Воздух, используемый для сушки адсорбента, подается через нижний штуцер, нагревается в слое, аккумулирующем тепло, и отводится через верхний штуцер. Такой способ позволяет проводить адсорбцию при низких т-рах и рекуперировать тепло. В. К.

77043 П. Колонна для экстракции в системе жидкость — жидкость. Каслер, Нелсон (Liquid — liquid extraction tower. Casler John R., Nelson Channing C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515500, 9.08.55



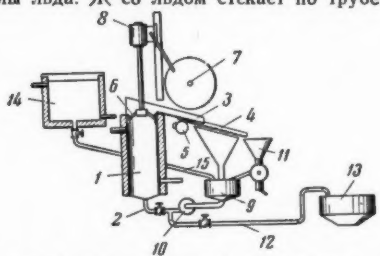
Патентуется конструкция экстракционный колонны, состоящей из корпуса *1*, внутри которого размещены тарелки с внутренней полостью, разделенные вертикальными перегородками *2*, *3* на три зоны *4*, *5* и *6*. Горизонтальные стенки *4* и *6* перфорированы. Жидкие фазы противотоком движутся через отверстия в *4*, где смешиваются. Затем обе фазы движутся в горизонтальном направлении через *5*. После расслоения, происходящего в этой зоне, жидкие фазы поступают в *6*, через отверстия в горизонтальных стенках которой легкая фаза движется вверх, а тяжелая — вниз. В. К.

77044 П. Сушка материалов с высоким сопротивлением диффузии влаги. Джакино (Process for drying materials of high moisture diffusion resistance. Giachino Marcello Thomas) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2730814, 17.01.56

Предлагается сушку в-в, имеющих тенденцию к слеживанию и повышенное сопротивление диффузии влаги в процессе сушки (как, напр., нитрат аммония, нитрат кальция и сульфат аммония), производить после нанесения на них не растворимого в воде пористого неорганич. материала с развитой поверхностью (напр., инфузорной земли с частицами 200—300 меш) в кол-ве, не превышающем 5% от веса этих в-в. После этого сушка в-в осуществляется в токе воздуха при 38—82° до получения остаточной влажности ниже 1%. А. Р.

77045 П. Метод обезвоживания вымораживанием. Беншейдт, Паттинсон (Method of dehydrating by freezing. Benscheidt Newton H., Pattinson John R.) [The Commonwealth Engineering Co.]. Канад. пат. 512899, 17.05.55

Обрабатываемая жидкость (Ж) поступает в нижнюю часть обезвоживателя *1* по трубе *2* и, протекая по *1* снизу вверх, охлаждается хладоагентом, омывающим стенки *1*. В результате охлаждения в Ж образуются кристаллы льда. Ж со льдом стекает по трубе *3* и по-



падает на вибрирующее сито *4*, приводимое в действие мотором *5*. Для удаления льда, оседающего на стенках, в *1* размещено скребковое устройство *6*, которое приводится в движение двумя моторами *7* и *8*, обеспечивающими вращение *6* и перемещение его по высоте *1*. Ж стекает в сборник *9* и оттуда насосом *10* вновь направляется в *1*, а лед, перемещаясь по *4*, попадает в бункер *11*. По мере обезвоживания Ж часть ее отводится по трубе *12* в сборник *13*, а свежая Ж подается из бака *14* по трубе *15* в *9*. А. Р.

77046 П. Аппарат для пропорциональной подачи жидкостей. Фриман, Герни (Liquid proportioning apparatus. Freeman Howard G., Gurney Gordon T.) [Rockwood Sprinkler Co.]. Канад. пат. 513331, 31.05.55

Устройство для пропорционального смешения двух жидкостей состоит из двух жестких сосудов, диафрагм, установленных на линиях, соединяющих эти сосуды со смесительным трубопроводом (размеры диафрагм пропорциональны желаемому отношению кол-в смешиваемых жидкостей) и аккумулятора, расположенного внутри одного из сосудов, представляющего собой эластичную камеру, внешняя часть которой находится под давлением жидкости, заполняющей сосуд, а внутренняя часть связана со вторым сосудом и заполнена жидкостью из этого сосуда. Аккумулятор способствует выравниванию уровней жидкости в обоих сосудах. В. Р.

77047 П. Аппарат для диализа жидкостей. Гуарино (Apparatus for dialyzing fluids. Guarino John Ralph) [Dialyzer Co. of America, Inc.]. Пат. США 2715097, 9.08.55

Подвергаемая диализу жидкость подается в верхнюю часть цилиндрич. аппарата по трубе, которая на конце снабжена приспособлением для диспергирования диализируемой жидкости, орошающей находящийся внутри аппарата и выполненный из полупроницаемого материала змеевик. Жидкость, подвергшаяся диализу, отводится из нижней части аппарата. В. К.

77048 П. Устройства для теплового и светового излучения (Heat and light radiating devices) [Heraeus Quarzschnelze Ges.]. Англ. пат. 695507, 12.08.53

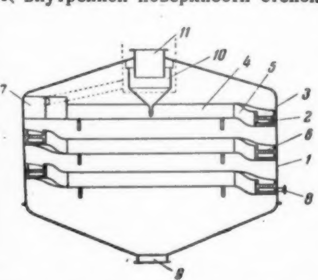
Устройство, излучающее видимые, УФ- или ИК-лучи, состоит из источника излучения, представляющего собой карбидный или металлич. стержень (сопротивление) или проволочную спираль, навитую на кварцевый стержень. Источник излучения заключен в кварцевую трубку и присоединен к источнику электрич. тока. Трубка делится диаметральной плоскостью на две части: прозрачную, обращенную к объекту облучения, и непрозрачную, обращенную в сторону параболич. отражательной поверхности Al-рефлектора. Непрозрачная часть трубки может быть выполнена с параболич. профилем: в нагретом состоянии она является дополнительным источником теплового излучения с длиной волны 4μ. Непрозрачный кварц получают добавкой к расплаву окислов металлов (Fe, Cr или Mg) в кол-ве до 1%. Трубка заполнена инертным газом. Описанное устройство применяется в медицине, для сушки окрашенных поверхностей, пищевых продуктов, при полимеризации синтетич. смол. Ю. П.

77049 П. Удаление газов из жидкостей. Питерсен (Degasification of liquids. Petersen Lowell W.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 514016, 21.06.55

Обрабатываемая жидкость (Ж) при помощи насоса *1* по трубе *2* подается в верхнюю часть аппарата *3*, снабженного рядом горизонтальных полок *4* для увеличения поверхности Ж. Обработанная Ж собирается в нижней части *3*, откуда выводится. Выделившиеся из Ж газы просасываются с помощью вакуум-насоса, присоединенного к трубопроводу *5*, через слой жидкого поглотителя *6* (трубка *7* имеет в нижней своей части ряд отверстий для выхода газа). Насыщ. поглотитель выводится по трубке *9*, а свежий подается по трубке *10*. Ю. П.

77050 П. Аппарат для удаления газов из жидкостей. Маэда (急速脱瓦斯装置. 前田良之佑). Япон. пат. 2359, 11.04.55

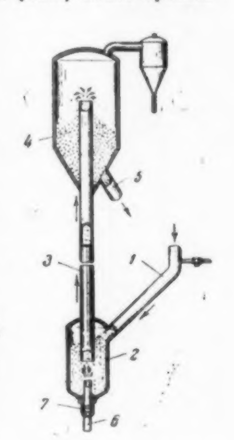
К внутренней поверхности стенок аппарата *1* прикреплено устройство, состоящее из канала *2* и желоба *3*. Это устройство состоит из чередующихся горизонтальных прямых *4* и изогнутых наклонных *5* участков. На прямых участках перегородка *6* между *2* и *3* состоит из пористой металлич. пластинки, а на изогнутых — из непористой.



Жидкость, содержащая газ, поступает в аппарат через камеру *7* и по *3* перемещается в нижнюю часть аппарата. Сжатый воздух поступает в аппарат по патрубку *8* и по *2* перемещается в верхнюю часть аппарата. На участках *4* воздух проходит сквозь поры перегородки и протекающий над ней слой жидкости, увлекая с собой растворенные в ней газы. На участках *5* происходит отделение жидкости от увлеченного воздуха. Жидкость после удаления из нее газа уходит из аппарата по патрубку *9*. Воздух, содержащий увлеченные из жидкости газы, уходит из аппарата через сепаратор *10* по патрубку *11*. М. Г.

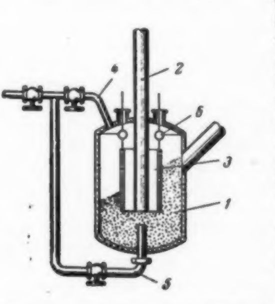
77051 П. Способ осуществления циркуляции свободно текущих зернистых твердых веществ. Айви, Делаплейн (Verfahren zur Kreislaufführung frei fließender, körniger, fester Stoffe. Ivey Edwin Harry, jun., Delaplaine John Watson) [Houdry Process Corp.]. Пат. ФРГ 918323, 21.03.55

Поток зернистого твердого в-ва (ЗТВ) после прохождения реактора и регенерационной печи поступает самотеком по трубопроводу *1* в циркуляционную камеру *2*, откуда переносится потоком газа по вертикальной трубе *3* в сепарационную камеру *4*. Из этой камеры ЗТВ поступает самотеком по трубе *5* в реактор. Подача газа в *2* осуществляется по трубе *6*. Регулирование кол-ва захватываемого этим газом ЗТВ осуществляется путем изменения расстояния от верхнего обреза *6* до нижней части трубы *3*, что обеспечивается наличием муфты *7*; толщина слоя ЗТВ над *6* должна быть постоянной, от 7 до 15 *см*, что требует соответствующего диаметра *1*. Рекомендуется выбирать размер ЗТВ $\geqslant$ 1,2 *мм*, а его нагнетание газом внутри *2* производить со скоростью $\geqslant$ 6 *м/сек* и по *3* со скоростью от 9 до 15 *м/сек*. В. К.



77052 П. Способ и аппарат для проведения химических реакций при соприкосновении циркулирующих зернистых веществ с газами или жидкостями. Уэйнрик, Делаплейн (Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen durch In-Berührung-Bringen körniger, im Kreislauf geführter Stoffe mit Gasen oder Flüssigkeiten. Weinrich William Whitney, Delaplaine John Watson) [Houdry Process Corp.]. Пат. ФРГ, 924747, 10.03.55

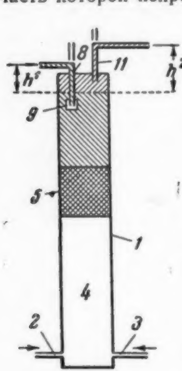
Патентуется приспособление для регулирования кол-ва захватываемых газом зернистых твердых в-в (ЗТВ), напр. катализаторов, при их циркуляции в аппарате для проведения хим. р-ций (см. пред. реф). Кол-во ЗТВ, захватываемых газом из циркуляционной камеры *1* в вертикальную трубу *2*, регулируется глубиной погружения насадка *3* в слой ЗТВ, что производится спец. механизмом *6*, поднимающим и опускающим *3*. Газ поступает в верхнюю часть *1* по трубе *4*. С целью облегчения циркуляции ЗТВ предусматривается вариант



поступления части газа, ⩽35% общего кол-ва, через трубу *5*, проходящую через дно камеры *1*. Расстояние между верхней частью *5* и нижней частью *3* должно быть не менее размера внутреннего диаметра последнего. Степень обмена ЗТВ зависит также от диаметра *2*, от величины ЗТВ и давления газа. Приводятся таблицы примеров этой зависимости. В. К.

77053 П. Метод и аппаратура для непрерывного удаления взаимно нерастворимых жидких фаз из отстойной зоны. (Method and apparatus for continuous withdrawal of mutually insoluble liquid phases from a settling zone) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 704022, 17.02.54

Аппарат представляет собой колонну *1*, в нижнюю часть которой непрерывно подаются поток масла (через штуцер *2*) и поток обрабатываемой водн. фазы (через штуцер *3*), смешивающиеся между собой в контактной зоне *4* посредством струйного или механич. перемешивания. В насадочной секции *5* капельки масла соединяются между собой и отделяются от водн. фазы в отстойной зоне над *5*. Выводная трубка *8* для водн. фазы опущена ниже уровня раздела водн. и масляной фаз, а ее конец снабжен колпачком *9* для предотвращения попадания капель масла. Соответственно выводная трубка *11* для масла имеет свой нижний входной конец выше уровня раздела фаз. Верхние точки трубок *8* и *11* соединяются с атмосферой и имеют разную высоту над уровнем раздела фаз: для воды h^1 и масла h^2. Отношение h^1/h^2 обратно пропорционально уд. весам жидкостей. Патент предусматривает модификацию аппарата с противотоком масла и водн. фазы. Метод и аппаратура могут быть применены к трем и более жидкостям. Ю. С.



См. также: Процессы: тепловые 74451, 76644, 77084, 77085; массопередачи 74436, 74568, 74573, 75759, 75760, 75983, 75991, 76446, 76489, 76529, 76671, 76845, 76948.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

77054. Использование контрольно-измерительных приборов в промышленных процессах. Ориэл (The use of control equipment in the process industries. Oriel John A.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 3, 155—156 (англ.)

Отмечается необходимость тесного содружества технологов-аппаратчиков с инженерами-химиками при проектировании, конструировании и эксплуатации заводского оборудования. Знание взаимосвязи между приборами и процессами, подлежащими контролю, является большей частью эмпирич. Многое сделано по изучению постоянных режимов, но мало известно о характеристиках непрерывных процессов. Г. Л.

77055. Применение электронных систем регулирования. Стьюкас (Application of electronic control systems. Stukas Charles J.), ISA Journal, 1956, **3**, № 3, 86—88 (англ.)

Освещен вопрос развития электронных систем регулирования производственных процессов. Отмечается, что за последнее время появился новый вид инженерной квалификации — инженеры по системам регулирования, обязанностью которых является оснащение процесса необходимыми приборами регулирования, анализ и изучение процесса и систем регулирования. На ряде примеров показано, когда целесообразно выбирать пневматич., электро-пневматич. или электрогидравлич. системы регулирования. Доказывается необходимость выбора пневматич. системы для регулирования уровня жидкости в открытом резервуаре, электропневматич. системы для регулирования уровня жидкости в аппарате под давлением, электрогидравлич. системы для регулирования давления в аэродинамич. трубах. Обращается внимание на правильность размещения чувствительных элементов регуляторов и их обслуживание, на требования к выполнению импульсных и соединительных линий, на снабжение исполнительных механизмов сжатым воздухом. Особо подчеркивается необходимость исследования динамич. характеристик процессов и регулирующего оборудования как предварительного условия выбора систем регулирования, а также значение экономич. фактора при этом выборе. А. Л.

77056. Автоматическое регулирование. Части 2, 3.— (Automatic controls. Part 2, 3.—), Canad. Chem. Process., 1953, **37**, № 13, 36, 38, 40; 1954, **38**, № 1, 34, 36, 38, 40 (англ.)

Серия популярных лекций по автоматич. регулированию. Описываются различные методы регулирования: двухпозиционное, пропорциональное, изодромное и изодромное с предварением. Приводятся примеры применения этих методов, а также влияния запаздывания отдельных элементов контура регулирования на качество процесса регулирования. Часть I см. РЖХим, 1955, 2388. И. И.

77057. Практическое применение метода переходных функций для анализа систем автоматического регулирования процессов. Ласп (A practical application of transient response techniques to process control systems analysis. Laspe Charles G.), ISA Journal, 1956, **3**, № 4, 134—138 (англ.)

Наилучшим методом для анализа динамики процессов регулирования, позволяющим с помощью сравнительно простых математич. операций получать все необходимые данные, является метод снятия частотных характеристик (Боде). Однако для снятия этих характеристик требуется довольно сложная и дорогая аппаратура; операция эта трудоемка. На примере исследования процесса автоматич. регулирования т-ры в печи крекинга показывается, как с помощью простейших средств (стандартными деталями автоматич. регуляторов) получить переходную функцию разомкнутого контура регулирования, а затем методом разбиения или другим графо-аналитич. методом построить частотные характеристики этого процесса. Для контроля приводится сравнение экспериментально снятой переходной функции замкнутого контура регулирования с переходной функцией, полученной расчетным путем по описанному выше методу из переходной функции разомкнутого контура. Совпадение кривых подтверждает правильность метода. Время, необходимое для снятия переходной функции, в 5 раз больше максим. постоянной времени контура. И. И.

77058. Измерение толщины материалов при помощи радиоактивных изотопов. Верховский Б. И., Нейман М. Б., Вестн. АН СССР, 1956, № 6, 89—91

Описывается ряд приборов для измерения толщины металлов или металлопокрытий при помощи различных радиоактивных изотопов. Измерение основано на явлениях поглощения или рассеяния излучения слоем металла. Приборы работают как по методу прямого измерения, так и по компенсационному. В зависимости от толщины металла применяется β-излучение изотопов **таллия-204, церия-144** или γ-излучение иридия-192. Максим. ошибка измерения не превосходит 2% от определяемой величины. Сообщается об установке для автоматич. регулирования скорости подачи хлопка в хлопко-

трепальные машины, созданной Ин-том хим. физики АН СССР и Глуховским текстильным комбинатом. Излучение радиоактивного изотопа стронция-90, проникающее через слой хлопка, измеряется дифференциальной ионизационной камерой. При помощи спец. запоминающего устройства, в соответствии с толщиной слоя, измеренной установкой на некотором расстоянии от питающего барабана, регулируется скорость его вращения. Установка работает по компенсационному методу. М. Л.

77059. Новые приборы для измерения толщины металлических покрытий.—(New thickness gages for metallic coatings.—), Metal Finishing, 1954, **52**, № 10, 52—55 (англ.)

Разработаны 3 электрокондуктометрич. прибора для измерения толщины гальванич. покрытий. Первый прибор работает по методу измерения напряжения, индуктированного в измерительной катушке токами Фуко исследуемого слоя. Применение ВЧ-тока позволяет повысить точность измерения, так как вследствие явления скин-эффекта уменьшается влияние электропроводности основного металла. При частоте 2 *Мгц* можно измерять покрытия толщиной до 0,03 *мм*, а при 100 *кгц* до 0,12 *мм*. В последнем случае точность измерения малых толщин ниже. Измерение проводится наложением измерительной катушки на исследуемый предмет. Нуль прибора устанавливается при наложении этой катушки на контрольную пластинку из непокрытого металла. Прибор снабжен калибровочными кривыми для разных металлов основания и покрытия. Во втором приборе измеряется сдвиг фаз между напряжением ВЧ-генератора и напряжением, индуктированным в измерительном трансформаторе (щупе) при приближении к исследуемой поверхности (прикосновение необязательно). Прибор калиброван в единицах толщины слоя Ag на нержавеющей стали толщиной 1 *мм*. Нуль прибора устанавливается при значительном удалении щупа от металла. Отсчет производится при расстоянии между щупом и предметом $\leqslant$ 3 *мм*. В этих условиях показания прибора не зависят от расстояния. Третий прибор работает на постоянном токе. Измеряется падение напряжения на определенном участке поверхности исследуемого металла при пропускании через образец тока определенной силы. Щуп прибора имеет 4 иголки, расположенные в ряд. Внешние — латунные — служат для подвода тока к образцу, а внутренние — стальные — являются потенциометрич. клеммами и укреплены на пружинках для обеспечения надежного контакта. В качестве вторичного прибора используется стандартный автоматич. компенсатор. Описывается использование этого прибора для контроля толщины покрытия волновода, состоящего из нержавеющей стали толщиной 1 *мм*, на которой нанесены слой Ni толщиной 25 μ и сверху слой Ag толщиной 50 μ. И. И.

77060. Манометр для высоких давлений. Пик (O-ring «sandwich» makes a manometer for high pressures. Peak Roy D.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 12, 212, 214 (англ.)

Описана конструкция смотровой колонки высокого давления с уплотнением с помощью резинового кольца — манжета. Колонка может быть применена для замера уровня жидкости или в качестве однотрубного дифманометра для статич. давлений до 420 *кГ/см*². Она была испытана при давл. 700 *кГ/см*². Так как смотровое окно выполнено из пластмассы, то верхний предел рабочей т-ры весьма ограничен. При окне из стекла и манжете из силиконовой резины эту колонку можно применять для т-р до 270°. Уплотнение манжетом выдерживает давление до 3500 *кГ/см*². И. И.

77061. Простой электрический манометр. Уэйнсуэрт, Ивли (A simple electromanometer. Ainsworth M., Eveleigh J. W.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 12, 471—472 (англ.)

Описана конструкция мембранного манометра с электронным датчиком, состоящим из триода R. C. A. 5734 с подвижным анодом. Триод включен в мостовую схему, на выходе которой получается напряжение 6 *в* при перемещении мембраны манометра на 5 μ. Прибор имеет шкалу 0—3 *мм* рт. ст. и собственную частоту 110 *гц*. Электрич. дрейф прибора за 20 мин. незначителен. И. И.

77062. Применение радиоактивных изотопов для измерения скоростей газовых потоков и для автоматического контроля расхода газа по методу «меченых молекул». Шумиловский Н. Н., Мельтцер Л. В., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 4, 661—664

Для измерения скорости газовых потоков и автоматич. контроля расхода газа применен метод «меченых молекул». Источник α- или β-излучения располагается в спец. контейнере снаружи трубопровода и не имеет непосредственного контакта с измеряемой средой. Излучаемый в направлении трубопровода поток частиц предварительно модулируется таким образом, что он периодически «пронизывает» трубопровод только на короткие промежутки времени. Вследствие этого внутри трубопровода периодически создаются ионизированные участки среды, которые переносятся затем вместе с потоком. Расположенный ниже по потоку приемник фиксирует момент прохождения ионизированного пакета, а спец. устройство отсчитывает время между моментами создания пакета и прохождения его мимо приемника. Указывается, что этот метод может применяться лишь там, где определяемое время прохождения пакета ионов значительно меньше времени жизни возбужденных молекул, которое составляет секунды или доли секунды. Приводятся блок-схема установки, конструкция и исследования ее работы. М. Л.

77063. Измерение расхода. Хьюз (Metering of interplant flows. Hughes Robert E.), ISA Journal, 1956, **3**, № 5, 168—169 (англ.)

На примере измерения расхода жидких углеводородов показывается, как влияют т-ра и давление в трубопроводе на точность измерения. Значительные погрешности (до ±10%) возникают при повышении т-ры и понижении давления за счет возникающего парообразования. При нормальных условиях погрешность не превышает ± 2,5%. И. И.

77064. Измерение расхода жидкости с помощью обращенного дифференциального манометра. Урбан (Messen des Flüssigkeitsdurchflusses durch ein umgekehrtes Differenzmanometer. Urban J.), Feingerätetechnik, 1954, **3**, № 11, 496—497 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 60550.

77065. Измерение расхода газа нефтяных скважин. Кейбл, Эскью (Lessons learned from measurement of full well steam gas. Cable L. G., Eskew Joe E., Jr), Gas (USA), 1956, **32**, № 3, 154, 160, 162, 164 (англ.)

Основные проблемы, возникающие при измерении расхода газа полных нефтяных скважин, следующие: 1) образование «гидрата» в измерительном приборе; 2) накапливание жидкости в дифманометре; 3) пульсация расхода; 4) трудности в определении правильного уд. веса влажного газа. Высокая влажность газа и высокое давление вызывают выпадание влаги в виде «гидрата» (инея), забивающего импульсные линии и прибор. Для устранения этого явления рекомендуется подогревать импульсные линии и прибор. Устранение накапливания жидкости в приборе достигается ликвидацией утечек и систематич. коррекцией нуля. Уменьшение погрешности от пульсации потока достигается уменьшением расточки диафрагмы и соответственным увеличением перепада давления. Уд. вес газа рекомендуется определять путем фракционного анализа газа и расчета его мол. веса, так как при других методах возможна кон-

денсация жидкости, что вызывает значительные погрешности. И. И.

77066. О проекте инструкции для проверки дифманометров — расходомеров. Кремлевский П. П. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.—Л., Машгиз, 1954, 259—270

Критические замечания к проекту «Инструкции для поверки дифманометров — расходомеров, работающих в комплекте с диафрагмами и соплами». Инструкция выпущена для всеобщего рассмотрения в 1952 г. Комитетом по делам мер и измерительных приборов. М. Л.

77067. Объемный и весовой методы проверки счетчиков сжиженного нефтяного газа. Веман (Volumetric vs. gravimetric L. P. G. testing. Wehmann Emmett F.), Scale J., 1955, 41, № 5, 4—5 (англ.)

Сравниваются объемный и весовой методы проверки калибровки счетчиков сжиженного нефтяного газа. Разброс результатов проверок за период с ноября 1953 г. по июль 1954 г. достигает у весового метода 2,2%, а у объемного — 1,2%. Худшие результаты весового метода объясняются ошибками в определении веса единицы объема сжиженного газа, что особенно сильно сказывается в жаркое время года. См. РЖХим, 1956, 31504. И. И.

77068. О быстродействии электрических термометров и пирометров. Оршанский Д. Л. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.— Л., Машгиз, 1954, 44—70

Приводится обоснование выбора критериев для раздельной оценки инерции термоприемников и электроизмерительных приборов, позволяющей определить значение «суммарной» инерции комплексного электрич. термометра или пирометра. Составлена сводная таблица миним. нормированных значений эквивалентного времени успокоения различных электроизмерительных приборов, серийно - выпускаемых основной приборостроительной пром-стью и используемых в технич. электрич. термометрах и пирометрах. Рассматривается методика сопоставления времен инерции различных термоприемников. Приводятся достигнутые в настоящее время миним. значения термич. инерции термоприемников промышленного типа и оценивается их инерция в реальных условиях. М. Л.

77069. Измерение температуры и влажности. Холман, Латта (How to measure temperature and moisture in stored grain. Holman Leo E., Latta Randall), Pest Control, 1956, 24, № 5, 32, 34, 36 (англ.)

Рассмотрен контроль т-ры и влажности зерна в бункерах элеваторов. Для измерения влажности обычно применяют приборы, основанные на измерении электропроводности зерна или его диэлектрич. проницаемости. Отбор пробы для исследования производят вручную. Т-ру зерна измеряют преимущественно термопарами кабельного типа, заложенными в слой зерна. В качестве вторичного прибора применяют потенциометры с переключателями. И. И.

77070. Измерение температуры движущейся жидкости. Экабер (Mesure de la température d'un fluide en mouvement. Ecabert R.), Bull. techn. Suisse romande, 1955, 81, № 21—22, 406—411 (франц.)

При измерении т-ры движущейся жидкости источниками погрешностей могут служить нагревание пограничного к термометру слоя, теплообмен между термометром, погруженным в жидкость, и стенками трубопровода, изменение скорости и направления потока и другие факторы. Уменьшения ошибки, связанной с теплообменом со стенками, достигают применением серии экранов или термостатированием стенок. Влияние скорости потока на т-ру движущейся жидкости характеризуется так называемым коэфф. нагревания $r=(T_m-T_s)/\Delta T_a$, где T_m — измеряемая т-ра, T_s — статич. т-ра жидкости (т-ра, которую показывал бы термометр, если бы он перемещался вместе с жидкостью), а ΔT_a — динамич. т-ра, равная разности T_a-T_s, где T_a — т-ра остановки, которую приняла бы жидкость, если бы она мгновенно пришла в состояние покоя без обмена теплотой или энергией с окружающей средой. Величина r зависит от типа и размера термометра, его ориентации относительно потока, чисел Маха и Рейнольдса и степени турбулизации потока. Определение r сложно и выполнимо лишь для однородного потока для термометра, имеющего форму плоской пластины, и при угле атаки, равном нулю. Значение r определено также теоретически для случая несжимаемой жидкости и ламинарного режима потока. Во всех других случаях r определяется только экспериментально. В настоящее время созданы термометры, нечувствительные к изменению направления потока в пределах 10° и практически не имеющие теплообмена со стенками трубопровода. Описывается методика определения коэфф. нагревания и приводятся расчетные и эксперим. кривые. А. Н.

77071. Прибор для измерения температуры твердых частиц. Горбис З. Я., Теплоэнергетика, 1954, № 11, 48—50

Прибор состоит из чувствительного погружного элемента удобообтекаемой формы с горячим спаем термопары, заключенной в защитную трубку, и державки с уплотняющей пробкой и указателем положения корпуса. Термопару подключают к указывающему или записывающему прибору. Основные погрешности в показаниях прибора вызываются нестационарным теплообменом, а также тем, что корпус погружного элемента нарушает характер движения частиц и воздуха. Для устранения ошибок первого рода измерение т-ры частиц следует проводить в период стабильных показаний прибора, так как при этом влияние нестационарного теплообмена на точность измерений практически исключается. Ошибки второго рода особенно существенны при малых конц-иях частиц и в меньшей степени сказываются при их слоевом движении. Эту погрешность можно уменьшить, выбрав погружной элемент малых размеров и удобообтекаемой формы. Ошибку можно учесть спец. тарировкой прибора. Оценивается величина погрешности, вызванной охлаждением или нагревом погружного элемента внешним потоком воздуха. Эта погрешность уменьшается с уменьшением времени измерения, разности т-р потока воздуха и частиц, коэфф. теплопроводности и температуропроводности насыпи частиц и стенок корпуса и с увеличением погружного элемента. При времени замера 10 сек. ошибка не превышает 1% для песка и 0,2% для пшеницы. Отмечается возможность автоматизации действия рассмотренного прибора. М. Л.

77072. Регулирование температуры. Ян (Die Temperaturüberwachung nach der Schwarz-Weiß — Methode. Jahn Siegfried), Elektro-Technik, 1954, 36, № 32/33, 8—9 (нем.)

Конструкция, принцип действия и технич. характеристики контактных ртутных термометров, биметаллич. термометров и защитных выключателей верхних пределов т-р, применяемых в системах дистанционного контроля. М. Л.

77073. Приборы для определения влажности.— (Praktische Geräte für Feuchtigkeitsbestimmung.—), Feingerätetechnik, 1956, 5, № 7, 331—332 (нем.)

Приводится описание двух влагомеров, один из которых предназначен для определения влажности любых пород дерева, а второй для определения влажности воздуха и газов. Прибор для определения влажности дерева работает по методу измерения уд. электропроводности испытываемого материала и имеет несколько шкал в зависимости от породы дерева. Его вес 1,6 *кг*. Прибор рассчитан на сетевое или батарейное питание. В зависимости от целей измерения применяются электроды зажимного, штемпельного или погружного типа. Автоматич. влагомер для воздуха и других газов одновременно

определяет точку росы, абс. и относительную влажность, парц. давление паров воды и давление насыщения. Потребляемая мощность 4 *вт*. М. Л.

77074. **Коаксиальный цилиндрический вискозиметр для неньютоновских жидкостей. Меррилл** (A coaxial-cylinder viscometer for non-Newtonian fluids. Merrill Edward W.), ISA Journal, 1956, **3**, № 4, 124—128 (англ.)

Описана конструкция ротационного вискозиметра с двумя коаксиальными цилиндрами. Подвижной цилиндр приводится во вращение через гидравлич. муфту, позволяющую плавно изменять число оборотов ротора. Для быстрой остановки и запуска ротора установлена электромагнитная муфта. Зазор между ротором и статором составляет 0,15 *мм*. Для сохранения центровки статор закреплен в «воздушном подшипнике», для чего в статор подается сжатый воздух. Такая система обеспечивает малое трение при достаточной жесткости центровки. Усилие, стремящееся повернуть статор, измеряется датчиком с наклеенными проволочными тензометрами сопротивления. На регистраторе записывается величина, пропорциональная силе сдвига в функции времени или скорости вращения, для чего в приборе предусмотрены тахodинамо постоянного тока и генератор сигналов времени (пилообразные сигналы, получаемые от реохорда, вращаемого синхронным мотором). Через спец. каналы ротора и статора пропускается вода из термостата, чем поддерживается постоянство т-ры прибора. Исследуемая жидкость нагнетается в зазор между цилиндрами поршневым шприцем (вручную). Прибором можно измерять вязкость в пределах от 0,25 до 1000 *пуаз* в пересчете на ньютоновские жидкости. При измерениях вязкости пульп размер частиц не должен превышать 15 μ. И. И.

77075. **Регистрирующий газоанализатор на CH_4 для подземного применения в угольных шахтах. Рютте, Веда, Мас** (Recording CH_4 meter for underground use in coal mines. Rütte W. A. le, Weeda W., Maas W.), Appl. Scient. Res., 1956, **A6**, № 1, 67—81 (англ.)

Для непрерывной регистрации содержания CH_4 в атмосферном воздухе угольных шахт разработан термокондуктометрич. газоанализатор, питаемый от шахтной сети сжатого воздуха. Маленький генератор переменного тока приводится во вращение турбинкой. Так как у этого генератора изменение напряжения связано с изменением частоты, схема стабилизации состоит из включенной последовательно с нагрузкой лампы накаливания и включенного параллельно конденсатора. Выпрямление производится сухим выпрямителем. Питание прибора от сети сжатого воздуха освобождает от необходимости прокладки электрич. кабеля и делает источник питания взрывобезопасным, так как при отсутствии сжатого воздуха автоматически исчезает напряжение генератора. В нормальных условиях в корпусах прибора, продуваемых воздухом, поддерживается избыточное давление. Шкала прибора 0—2% CH_4. Точность 0,1% CH_4. Изменение давления сжатого воздуха на входе в турбинку от 2,5 до 3,5 *ати* вызывает изменение напряжения питания на 1%. Применение обычного редуктора делает погрешность от изменения давления весьма малой. Просасывание воздуха для анализа производится воздушным эжектором. Стабилизация расхода воздуха через ячейки прибора достигается масляным маностатом, одновременно играющим роль гидрозатвора. Анализируемый воздух очищается ватным фильтром и пропускается через хим. поглотители для удаления влаги и CO_2. Вторичным прибором является регистрирующий милливольтметр со шкалой 1 *мв*. Проверка нуля прибора производится путем пропускания через обе ячейки прибора воздуха из линии сжатого воздуха. И. И.

77076. **Автоматическое регулирование pH воды. Эберт** (Winston-Salem, adopts automatic pH control. Ebert R. E.), Amer. City, 1956, **71**, № 5, 101—104 (англ.)

Описано автоматич. регулирование pH воды на водопроводной станции. При изменении pH регулятор воздействует на длительность периодов работы мотора вибрационного весового дозатора «Омега», подающего известь в воду после фильтров. Такой же дозатор подает коагулянты в сырую воду на входе в очистительную станцию. Контрольный регистратор pH очищ. воды, поступающей в сеть, показывает, что отклонения от заданного pH (7) ничтожны, несмотря на изменения расхода воды в течение суток в 2,75 раза. Приведена технологич. схема процесса. И. И.

77077. **Прибор для дозировки пара в газ при высоких давлениях. Брунс Б. П., Брауде Г. Е.**, Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1952 (1953), № 1, 252—258

Разработанный авторами прибор для дозировки пара в газ применен для изучения каталитич. р-ций при давл. 100—800 *атм*. Принципиально этот прибор можно использовать при любом высоком давлении. Он состоит из цилиндра, выполненного из стали ЭЯ1Т, закрывающегося ввинчивающейся в него головкой, которая уплотняется свинцовым или медным кольцом. Последнее прижимается стальным кольцом при помощи болтов. В цилиндр примерно на $^3/_4$—$^4/_5$ его высоты наливают дозируемую жидкость. Газ входит через одно отверстие и выходит через другое, к которому присоединена трубка с воронкой, расположенной выше максим. уровня жидкости в сосуде. Внутри цилиндра помещен насос, подающий жидкость в воронку трубки, из которой она непрерывно увлекается газом, поступающим непосредственно в реакционную колонку. Колонка должна иметь внутри подогреватель, обеспечивающий испарение жидкости и смешение газа с паром. Если конструкция не допускает этого, то можно установить перед колонкой спец. подогреватель небольшой емкости. Поршневой насос приводится в действие сердечником из мягкой стали, перемещающимся при включении соленоида. Полезная емкость прибора в собранном виде ~300 *мл*. М. Л.

77078. **Регулирующие клапаны. Часть I. Характеристики. Часть II. Указания по практическому выбору. Бернет** (Regelventile. Teil I. Kennlinien. Teil II. Hinweise für die praktische Auswahl. Bernet E.), Regelungstechnik, 1956, **4**, № 5, 108—112; № 6, 132—138 (нем.)

I. Регулирующие клапаны (К) характеризуются зависимостью степени открытия проходного сечения К от хода штока или расходом через К в зависимости от хода штока. Для линейных К первая зависимость выражается ур-нием прямой линии. Однако за счет влияния сопротивлений в трубопроводе зависимость расхода через К от хода его штока в большей или меньшей степени отклоняется от линейной, что может в некоторых случаях затруднить процесс регулирования. Показывается, по какому закону следует профилировать плунжер К, чтобы его характеристика по расходу была линейной. Приведено также ур-ние равнопроцентного К, имеющего логарифмич. характеристику по сечению.

II. Идеальная характеристика К по расходу практически требуется только в случаях наличия значительного запаздывания в объекте регулирования, малых допустимых отклонений регулируемого параметра и больших изменений нагрузки. При диапазоне изменений нагрузки $\leqslant 1:2$ форма характеристики К не имеет существенного значения. При падении давления на полностью открытом К $\leqslant 0,6$ всего наличного перепада давления можно пренебречь искажениями характеристики, вносимыми сопротивлениями в трубопроводе. При выборе характеристик К следует исходить из требования к постоянству начального угла наклона кривой разгона объекта при изменениях нагрузки. На примерах показывается

влияние места приложения возмущения на требования к характеристике К. Приводятся упрощенные ф-лы для расчета диаметра К. И. И.

77079. Схема управления соленоидным вентилем. Симонов Н., Холодильн. техника, 1956, № 2, 61—62

Описание схемы автоматич. регулирования уровня аммиака в циркуляционных ресиверах аммиачных малоемких насосных систем. Схема состоит из соленоидного вентиля, управляемого двумя дистанционными указателями уровня типа ДУ-2 или ДУ-3, определяющими верхнее и нижнее положение уровня аммиака в аппарате, магнитного пускателя и системы аварийно-предупредительной сигнализации. М. Л.

77080. Контрольные приборы на современном сахарном заводе. Меццалира (La strumentazione in uno zuccherificio moderno. Mezzalira Girolamo), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 6, 237—240 (итал.)

На современном сахарном з-де автоматизирован ряд операций. Регулируется работа свеклорезки с помощью непрерывного взвешивания на автоматич. весах подаваемой транспортером свеклы, автоматически дозируется известковое молоко или CO_2 при очистке диффузионного сока. Введена оптич. и акустич. сигнализация, непрерывно регистрируются измеряемые параметры. При операциях предефекации, дефекации, первой и второй сатурации производится измерение pH сока. Сурьмяный измерительный электрод pH-метра выполнен в виде кольца, вращаемого электродвигателем; электрод сравнения — каломелевый. Кольцевой электрод легко сменяем и служит примерно два сезона. pH-метр в соке на выходе из предефекации регулирует подачу сока из дефекации. На основной дефекации регулируется соотношение потоков сока и известкового молока. Регулирование процесса дефекации можно вести путем изменения уровня сока в котле дефекации. На обоих этапах сатурации дефекованного сока измеряется и регулируется pH сока. Регулирующий вентиль устанавливается на линии подачи сока или CO_2. На первой сатурации обычно регулируется соотношение расходов сок — CO_2, а добавка CO_2 производится в зависимости от величины pH. Для улучшения условий работы регулирующей аппаратуры желательна стабилизация насыщающего газа и конц-ии CO_2 в нем. Уваривание сиропа в вакуум-аппаратах контролируется по точке кристаллизации, определяемой измерением электропроводности. Описана применяемая для этой цели аппаратура. А. Н.

77081. Автоматическое тушение пожара в разрыхлительных отделах хлопчатобумажных прядильных фабрик. Норман (System puts out opener room fires automatically. Norman H. C.), Text. Inds, 1955, **119**, № 8, 92—93 (англ.)

На прядильной ф-ке West Boylston при появлении огня фотоэлемент, чувствительный к красному цвету, при помощи усилителя и реле возбуждает соленоид, открывающий клапан огнетушителя с CO_2, и заставляет содержимое контейнера с сухим порошком (13,6 *кг*) высыпаться в разрыхлитель. Автоматически прекращается подача хлопка в трепальный отдел, хлопок выбрасывается на пол, где он заливается водой из спринклерной системы. При этом автоматически останавливаются все питатели-смесители, но смесительная решетка продолжает работать до тех пор, пока весь хлопок не окажется на полу под спринклерной системой. Предусмотрена также аварийная кнопка, при нажиме на которую осуществляются все указанные выше операции, если пожар будет обнаружен в каком-нибудь другом месте цеха. Описан монтаж установки около разрыхлителя. Я. М.

77082. Автоматическое регулирование температурного режима в красильных ваннах.— (Régulation automatique des bains de teinture.—), Rev. textilis, 1955, **11**, № 9, 64, 65, 66, 67 (франц.)

Регулируются т-ра, длительность цикла крашения и скорость изменения т-ры. Подчеркиваются преимущества использования для этой цели пневматич. регуляторов и исполнительных механизмов. Описывается несколько типов автоматич. терморегуляторов (в том числе программных), обеспечивающих автоматич. управление всем процессом крашения. Приводятся принципиальные схемы двух автоматич. регуляторов. М. Б.

77083. О современном состоянии изготовления электрических регулирующих и управляющих приборов для холодильной промышленности. Метценауэр (Über den internationalen Stand im Bau von elektrischen Regel- und Steuergeräten für die Kälteindustrie. Metzenauer D.), Technik, 1956, **11**, № 5, 387—389 (нем.)

Анализируется качество изготовления и конструкций вентилей, датчиков, выключателей, приборов прямого и косвенного действия и регуляторов т-ры, применяемых в промышленных и индивидуальных установках охлаждения и кондиционирования. М. Л.

77084. Типовые схемы автоматизации холодильных установок с астатическим шаговым регулированием. Щербаков В., Холодильн. техника, 1955, № 4, 8—16

При числе агрегатов от двух и более автоматизация регулирования холодильных установок может быть осуществлена по схемам астатич. шагового регулирования (АШР), так как применение схем пропорционального шагового регулирования требует значительной величины общего колебания параметра. Под шагом подразумевается включение или отключение одного холодильного агрегата или части цилиндров компрессора или переключение скорости его вращения. Приведены и описаны принципиальная схема многоагрегатной холодильной установки с АШР, схема управления компрессором, схема астатич. управления компрессорными агрегатами и общий вид щита управления. Показаны достоинства АШР. Г. Ф.

77085. Автоматизация аммиачных холодильных установок торгового типа. Якобсон В., Шавра В., Холодильн. техника, 1956, № 2, 11—17

Схема автоматизации аммиачных холодильных установок с рассольной системой охлаждения, имеющих производительность 10 000 *ккал/час*, позволяет круглосуточно поддерживать заданную т-ру в холодильных камерах с точностью до ±1°. При этом улучшаются условия хранения продуктов, в несколько раз уменьшается кол-во обслуживающего персонала и сокращаются эксплуатационные расходы. Приводится описание конструкции и принципа действия разработанного для данной схемы поплавкового регулятора высокого давления ПР-1, обеспечивающего отделение стороны высокого давления от стороны низкого давления при любой тепловой нагрузке и исключающего попадание пара из компрессора через конденсатор в испаритель. М. Л.

77086 П. Регулятор уровня. Амидон (Level controller Amidon Elgan C.). Канад. пат. 516025, 30.08.55

Описан регулятор уровня для жидкостей, находящихся в резервуарах под давлением. Регулятор состоит из поплавка и спец. двухмембранного устройства, управляющего подачей жидкости в резервуар. А. Л.

77087 П. Газоанализатор на метан. (Methanometers) [National Coal Board]. Англ. пат. 727461, 6.04.55

В газоанализаторе термохим. типа для определения CH_4 в смеси воздуха с CO_2 активная и сравнительная нити прибора закрыты защитными экранами — чехлами диам. 5 *мм*. При нагреве нитей до 400° газоанализатор не чувствителен к изменению конц-ии CO_2. И. И.

77088 П. Дозирование жидкости. Эдуардс (Dosing of a liquid, such as water, with a reagent. Edwards

W. E.) [Sutcliffe Speakman & Co., Ltd.]. Англ. пат. 728217, 13.04.55

Устройство для дозирования жидкого реагента, напр. хлорирующего в-ва, в воду, работающее по принципу автосифона, при каждом срабатывании которого подаются определенные порции воды и реагента. И. И.

77089 П. Регулирование смешения жидкостей. (Control of the mixing of liquids.) [Permutit Co., Ltd.]. Англ. пат. 722655, 26.01.55

Для регулирования кислотности р-ра при смешении двух жидкостей отбираются две пробы и в одну из них добавляется определенное кол-во щелочи. По изменению цвета индикатора определяется кислотность р-ра. Изменение окраски воспринимается двумя фотоэлементами и посредством реле воздействует на процесс смешения. И. И.

77090 П. Компенсированные мосты для газоанализаторов. Черри, Фоли (Compensated gas-analysis bridges. Cherry Robert H., Foley Gerard M.) [Leeds and Northrup Co.]. Пат. США 2734376, 14.02.56

В термохимических и термомагнитных газоанализаторах применяются мостовые схемы. Ввиду того, что оба рабочих плеча моста практически невозможно изготовить абсолютно идентичными, на показаниях приборов сильно сказываются влияния изменений питающего напряжения и состава балластных газов. Для устранения этого явления предлагается вводить в мост компенсационные сопротивления, включаемые последовательно или параллельно с одним из рабочих пчел моста. И. И.

См. также: 76149.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

77091. Безопасность и гигиена труда на цементных заводах. Арана-Айспуруа (Seguridad e higiene en las fábricas de cemento. Arana Aizpurua P.), Rev. industr. y fabril, 1955, **10**, № 108, 486—493 (исп.)

Указаны меры безопасности применительно к добыче и обработке материалов цементной пром-сти: 1) предосторожности при работах в каменоломнях (эксплуатация экскаваторов, проведение взрывных работ и транспортировка материалов); 2) предосторожности при дроблении, размоле и обжиге материалов. Н. С.

77092. Основы техники безопасности и гигиены труда в литейных. Хольторп (Zasady bezpieazeństwa i higieny pracy w odlewnictwie. Holtorp Janusz), Przegl. odlewn., 1954, 4, № 2, 46—48 (польск.)

77093. Ртуть и ее опасность. Эбер (Le mercure et ses risques. Ebert), PACT, 1953, 7, № 6, 437—438 (франц.)

Описаны ядовитые свойства Hg и ее соединений и меры предосторожности при работе с ними. И. З.

77094. Производственные и экспериментальные исследования по гигиенической характеристике соединений кобальта. Каплун З. С., Гигиена и санитария, 1955, № 5, 26—31

При воздействии пыли Co на рабочих в условиях произ-ва у них были обнаружены нарушения функции органов пищеварения, дыхания, кроветворения и др. Одним из ранних симптомов хронич. отравления являлось нарушение обоняния. При эксперим. изучении токсич. действия $CoCl_2$ и металлич. Co при острых затравках соответственно в дозах 4 *мг/кг* и 1,7 *мг/кг* (при хронич. затравках эти дозы уменьшали в 10 раз и более) на собаках с павловским изолированным желудочком установлено угнетение секреторной и изменение двигательной функции желудка. Однократное введение $CoCl_2$ (в тех же дозах) вызывало спонтанное слюноотделение, увеличение кол-ва слюны, выделявшейся на раздражитель, и др. Хронич. введение $CoCl_2$ собакам вызывало усиление эритропоэза, сменяющееся через 6—7 недель угнетением. Рекомендуются обычные профилактич. мероприятия и медицинские осмотры. Г. Д.

77095. Врачебные меры предотвращения профессиональных свинцовых отравлений. Буккуп (Ärztliche Maßnahmen zur Verhütung beruflicher Bleischädigungen. Buckup Heinrich), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1955, **5**, № 1, 1—9 (нем.)

Изложена организационная и методич. сторона предварительных и периодич. осмотров рабочих свинцовых предприятий. Для выявления отравленных рекомендуется ускоренный метод определения Pb в моче (по де-Лангену) и подсчет кол-ва базофилов в периферич. крови. Для предотвращения интоксикации Pb в пищу следует вводить повышенные кол-ва SH-содержащих аминокислот: метионина, цистина, витаминов С, B_{12}, версенатов (двойные соли этилендиаминотетраформиата) и цитрат Na. Указывается на недостаточность применения одного молока для предупреждения свинцовых отравлений. Библ. 30 назв. Г. Д.

77096. О медицинском предупреждении сатурнизма. Ремон (A propos de la prévention médicale du saturnisme. Raymond V.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 6, 576—578 (франц.)

Информация об изменениях, принятых во французском законодательстве 24 июня 1955 г. по охране здоровья рабочих свинцовой пром-сти. Е. Г.

77097. Анатомо-клинические материалы по силикозу. Гали, Рош (Documents anatomo-cliniques sur la silicose. Galy P., Roche L.), Semaine hôpitaux Paris, 1956, **32**, № 15, 827—828 (франц.)

77098. Гемоцитохимический анализ у лиц, подверженных действию паров и пылей окиси цинка. Граната (Analyse hémocytochimique de sujets exposés à l'inhalation de vapeurs et de poussières de zinc oxydé. Granata A.), Arch. malad. profess., 1955, **16**, № 6, 537—542 (франц.)

На основании обследования 7 рабочих, работавших в атмосфере, загрязненной аэрозолем и пылью ZnO (все обследованные пользовались респираторами), было установлено, что в клетках периферич. крови этих лиц наступает изменение содержания полисахаридов, пероксидаз и др. Эти изменения появляются не ранее, чем через год после начала работы. У рабочего со стажем 10 лет была отмечена значительная анемия. В отдельных случаях в клетках периферич. крови наблюдалось уменьшение содержания кислых фосфатаз. С. Я.

77099. Изменения в легких у рабочих, занятых на производстве алюминия. Гэр (Bei der Aluminiumherstellung auftretende Lungenveränderungen. Géher F.), Fortschr. Geb. Röntgenstrahlen, 1955, 82, № 5, 598—604 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В результате медицинского обследования обнаружен алюминоз у 3,5% рабочих бокситовых рудников, у 4,9% рабочих ф-ки глинозема (конц-ия пыли 4900—17 818 частиц в 1 *мл* воздуха), у 6,3% рабочих з-дов по выплавке Al (до 7800 частиц глинозема и криолита в 1 *мл* воздуха). Всего обследовано $>$ 1000 рабочих со стажем 2—9 лет. Больные жаловались на кашель, ночные поты, одышку. Рентгенологически обнаруживались полосообразные тени, очаговые тени, которые иногда частично сливались. Тяжелых заболеваний не обнару-

жено. Болезнь не прогрессировала, работоспособность не нарушалась. И. С.

77100. **Меры безопасности при работе с синильной кислотой. Сернуда** (Medios tecnicos de aumentar la seguridad del trabajo en las aplicaciones sanitarias del acido cianhidrico. Cernuda Ramón Jimeno), Dyna, 1954, **29**, № 10, 480—485 (исп.)

При дезинсекции с помощью HCN необходима большая осторожность. Готовя р-р NaCN, нужно одевать перчатки и противогаз. Следует избегать конденсации HCN (т. кип. 26,5°), для чего нужно работать с горячим р-ром, хранить и транспортировать его следует в железных эмалированных сосудах. При прорыве газа из аппарата следует поджечь его струю, сгорающую голубым пламенем. Проветривание помещений после окуривания вести вдвоем и начинать открывать окна с подветренной стороны. Тот, кто входит в помещение первым, должен иметь с собой колокольчик и подавать сигналы о своих передвижениях помощнику, достаточно сильному, чтобы в случае отравления быстро вынести пострадавшего. Хорошим показателем следов HCN в воздухе является табачный дым, который в присутствии HCN становится очень горьким на вкус. Для уничтожения остатков HCN в воздухе рекомендуется распыление ацетона, связывающего HCN. З. Б.

77101. **Опасности в производстве двуокиси хлора. Нортгрейвс** (The hazadrs of chlorine dioxide production. Northgraves W. W.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1956, **9**, № 2, 36, 65 (англ.)

Приводится краткая характеристика токсич. свойств и пожарной опасности материалов (NaCl, CH_3OH, SO_2 и H_2SO_4), применяющихся в произ-ве ClO_2. Рекомендуются обычные профилактич. мероприятия. Г. Д.

77102. **Хлороформ как метаболит трихлорэтилена. Соучек, Влахова** (Chloroform jako metabolit trichlorethylenu. Souček B., Vlachová D.), Pracovní lékař., 1955, **7**, № 3, 143—146 (чеш.; рез. русс., англ.)

В воздухе, выдыхаемом лицами, подвергавшимися действию паров $CHCl = CCl_2$, обнаружен $CHCl_3$, возникающий в организме в результате обмена в-в. Разработан колориметрич. метод определения $CHCl_3$ и сопутствующего ему $CHCl = CCl_2$, основанный на измерении экстинкции окраски после проведения р-ции Фудживара (при длине волн 420 и 540 *мμ*). Приведены возможные схемы образования $CHCl_3$ в организме (через $CH_2ClCOOH$, CCl_3—CHO и CCl_3COOH). З. Б.

77103. **Безопасность и гигиена труда. Ацетон и антрацен. Гарсиа-Перес** (Seguridad e higiene del trabajo. La acetona y el antraceno. García Pérez J.), Ion, 1956, **16**, № 175, 137—139 (исп.)

Приведены характеристики токсичности CH_3COCH_3 и $C_{14}H_{10}$. Рекомендованы способы улавливания паров ацетона. Предложено избегать применения $C_{14}H_{10}$ в составе смазочных материалов. В предприятиях, производящих или потребляющих $C_{14}H_{10}$, рабочих следует снабжать защитными кремами для рук, предохранительными перчатками и масками. Н. С.

77104. **Техника безопасности при смешивании удобрений с инсектицидами. Генри** (Safety in the mixing of fertilizers with insecticides. Henry Robert P.). Commerc. Fertilizer, 1955, **91**, № 6, 40, 42 (англ.)

Отмечено, что 88,7% удобрений производится в смеси с пестицидами (П), 75% из которых являются токсичными в-вами. Характерны хронич. отравления ежедневно действующими малыми конц-иями (кумулятивное действие П). При применении смесей удобрений с П (главным образом при ручных работах) наряду с общими гигиенич. мероприятиями рекомендуются: прорезиненная защитная одежда, перчатки из натуральной резины, очки, респираторы и др. Г. Д.

77105. **Фильтрация канцерогенных веществ, содержащихся в выхлопных газах автотранспорта. Альбрехт** (Filterung cancerogener Stoffe der Abgase der Kraftfahrzeuge. Albrteht J.), Schwebstofftechn. Arbeitstag., 1955, Mainz, 1955, 78—80 (нем.)

Обнаружено влияние отходящих газов автотранспорта на возникновение заболеваний раком. Имеющиеся данные показывают, что обеднение воздуха кислородом и присутствие в нем соединений Pb способствует росту заболеваний раком. Для очистки воздуха от соединений Pb следует устанавливать спец. фильтры, удовлетворяющие следующим условиям: малое сопротивление проходу газа, степень очистки $\geqslant 0{,}7$, небольшие габариты, удобства в обслуживании, длительность эксплуатации и пр. Я. Д.

77106. **Защитные мероприятия при применении радиоизотопов в промышленности. Шюрман** (Schutzmaßnahmen bei Verwendung von Radioisotopen in der Industrie. Schürmann K.), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 67, 949 (нем.)

77107. **Исследования радиоактивных примесей при промышленном получении криптона из воздуха. Хорват, Дежи, Салаи** (Vizsgálatok a kryptonnak levegőből üzemi kinyerése alkalmával feldúsuló rádioaktív szennyeződésére vonatkozólag. Horváth Márton, Dézsi Zoltán, Szalay Sándor), Magyar fiz. folyoirat, 1955, **3**, № 3, 279—289 (венг.)

Установка для получения Kr работает по методу Линде. С помощью Г.-М.-счетчика установлено, что при произ-ве Kr содержание природного Rn возрастает пропорционально возрастанию кол-ва Kr. Сырая Kr-смесь всегда состоит из Kr, Xe и Rn; в дальнейшем они не разделяются. 1 *кг* свежеполученного технич. Kr содержит 0,04—0,08 *мкюри* Rn. П. Д.

77108. **Техника и оборудование в радиохимическом производстве. Мурадян** (Techniques and equipment in radiochemical processing. Mooradian A. J.), Chem. in Canada, 1955, **7**, № 8, 31—34 (англ.)

Изложены требования, предъявляемые к планировке и оборудованию предприятий, производящих ядерное горючее. Н. С.

77109. **Результаты обследования загрязнения воздуха. Андерсон** (Committee on air pollution report. Anderson David M.), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 6, 513—520 (англ.)

Сообщаются результаты обследований загрязнения воздуха в Англии, Шотландии и Уэльсе. По существующим правилам дым должен выходить почти бесцветным; выпуск «темного дыма» допускается в пределах 6 мин. в течение часа, при определенных производственных процессах. Желательно, чтобы высота дымовых труб была в 1,5—2 раза больше высоты самого высокого из ближайших зданий и составляла 36,6 *м*. Законом должен быть запрещен выпуск «темного дыма», должно быть обусловлено обязательное применение установок для улавливания пыли, а также замена битуминозного угля бездымным или коксом и др. Н. С.

77110. **Исследование запыленности и загрязнения воздуха химическими веществами.—** (Badanie stanu zapylenia i zanieczyszczeń chemicznych powietrza.—), Ochrona pracy, 1955, **9**, № 7, 223—224 (польск.)

Краткое изложение доклада на проходившей в марте 1955 г. конференции по исследованию запыленности и загрязнения воздуха в рабочих помещениях хим. в-вами. Разделы доклада: хим. методы анализа, внедрение результатов исследований в практику, разработка автоматич. сигнализаторов. И. С.

77111. **Аппаратура для очистки воздуха в промышленных городах и рекуперация содержащихся в нем наиболее ценных продуктов. Хатлапа** (Frische und staubfreie Luft in unseren Arbeitsstätten und deren Umgebung sowie Rückgewinnung wertvollen Staubes. Hatlapa), Bergbau-Rundschau, 1956, **8**, № 2, 83—85 (нем.)

Описаны применяемые в настоящее время в различных отраслях пром-сти электрофильтры, фильтры, работающие под давлением, лабор. фильтры и другие пыле- и воздухоочистительные установки. М. Ф.

77112. **О вредности промышленных и других загрязнений воздуха для человека. Топиц** (Zur Schädigung des Menschen durch Industrie- und andere Abgase. Topitz Alois), Wetter und Leben, 1955, 7, № 1—2, 12—16 (нем.)

77113. **Проблемы предупреждения вредного действия дымовых газов. Бойе** (Probleme der Vermeidung von Rauchschäden aus Feuerungen. Boie W.), Energietechnik, 1955, 5, № 11, 498—506 (нем.)

Рассматриваются меры предупреждения уноса с дымовыми газами (ДГ) SO_2 и твердых частиц пыли. SO_2 может быть удалена из ДГ промывкой последних, частичным переводом ее в SO_3 в процессе горения в топке. Уменьшению содержания SO_2 в ДГ способствует также добавление извести к твердому топливу (для связывания серы). В случае применения газообразного топлива (коксового или генераторного газа), в котором сера содержится в виде H_2S, последний удаляется из газа перед его сжиганием. Рассматриваются различные типы пылеуловителей (циклоны, скрубберы, электрофильтры, уловители с применением ультразвука и пр.). Рекомендованы спец. топки, устройство которых способствует осаждению значительной части золы в топочном пространстве. Описаны дымовые трубы, способствующие лучшему рассеянию ДГ в атмосфере. Я. Д.

77114. **Электрофильтр для получения проб атмосферной пыли. Литвинов В. Ф., Литвинова Н. Н.,** Гигиена и санитария, 1955, № 9, 16—18

В электрофильтр (Гигиена и санитария, 1951, № 10) внесены изменения, позволяющие уменьшить вес модели и применять ее в полевых условиях. Так, высокое напряжение снимается не с трансформатора, а с ламповой схемы, дающей выпрямленное напряжение 6—8 *кв* при силе тока 1—2 *ма*. В полевых условиях питание осуществляется от аккумуляторной батареи. Общее потребление энергии 100 *вт*. Вес лабор. модели ~ 10 *кг* (вместо 30 *кг* старой модели), полевой ~ 15 *кг*. Сравнение результатов отбора проб полевой моделью электрофильтра, счетчиком Оуэнса № 1 и аллонжами с ватным фильтром при конц-ии пыли в воздухе до 10 *мг/м³* показало, что электрофильтр дает бо́льшую полноту улавливания. Для получения проб при конц-ии пыли $> 30—50$ *мг/м³* прибор не пригоден. С. Я.

77115. **Свойства промышленных вредных веществ и их обезвреживание фильтрующими приборами. Попек** (Vlastnosti průmyslových škodlivin a jejich zneškodňováni filtračními přistroji. Popek L.), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, № 1, 20—23 (чеш.)

77116. **Респираторы, предохраняющие от пыли. Карре** (Le problème des masques filtrants contre les poussières. Carré M.), Ingrs et techniciens, 1955, № 76, 53, 55—57, 59 (франц.)

Приведены нормы для испытания респираторов, принятые в США, Англии, Германии, Бельгии и Франции.

77117. **Проектирование, монтаж, наладка и эксплуатация механических и электрических золоуловителей и пылеуловителей. Ужов В. Н.** В сб.: Газоочистительные устройства и их внедрение на электрических станциях и промышленных предприятиях, М.—Л., Госэнергоиздат, 1953, 10—36

Дана оценка проблемы оздоровления атмосферного воздуха Москвы и рассмотрены устройства для очистки дымовых газов от летучей золы на электростанциях и в промышленных котельных. Приведены технич., эксплуатационные и экономич. характеристики золоулавливающих систем крупных электростанций: батарейных циклонов с элементами диам. 250 и 150 *мм*, горизонтального двухпольного электрофильтра ДГП и вертикального 4-секционного электрофильтра ДВП, а также комбинированных золоуловителей. Сообщаются результаты промышленных испытаний золоуловителей разных типов: степень улавливания золы равна в среднем 83,4—85,7% для батарейных циклонов и 98% для комбинированных. Перечислены причины, препятствующие нормальному внедрению на электростанциях золоуловителей и освещены вопросы их монтажа и эксплуатации. Рассмотрены характеристики золового выброса и применяемая газоочистительная аппаратура для малых котельных, а также очистка хвостовых газов сернокислого произ-ва в электрофильтрах ПМ-10 и М-102. Ю. С.

77118. **Вычисление и измерение концентрации газов и паров. Кох** (Schätzen und Messen von Gas- und Dampfkonzentrationen. Koch H.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1955, 5, № 5, 154—156 (нем.)

Описаны методы измерения конц-ии вредных паров и газов на предприятиях, где их выделение происходит с большой поверхности, напр. при полировке мебели. На основании полученных результатов устанавливают скорость обмена воздуха, необходимую для предотвращения токсич. конц-ии. Приводятся примерные расчеты на основании двух методов измерения: в основу 1-го положено изменение окраски катализатора, над которым пропускается воздух, содержащий пары и газы, в основу 2-го — изменение т-ры катализатора. Н. С.

77119. **Опасность, представляемая электроном и другими сплавами магния. Кодеш** (O nebezpečí elektronu a jiných slitin hořčíku. Kodeš L.), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, № 1, 6—7 (чеш.)

Mg и его сплавы, в виде стружек или опилок, представляют значительную пожарную опасность, особенно во влажном состоянии, так как разлагают воду с образованием H_2, что сопровождается выделением тепла. При обработке сплавов Mg не должна применяться водно-масляная эмульсия, режущие инструменты должны быть хорошо заточены (с целью уменьшения трения). Для тушения пожаров, возникших вследствие воспламенения Mg-отходов, применяется только сухой, чистый песок, запасаемый в цехах в кол-ве 1 *м³* на 1 *т* отходов. Хранить стружки и опилки Mg-сплавов следует, однако, в открытых ящиках с тем, чтобы H_2, могущий выделиться из случайно попавшей туда влаги, свободно улетучивался бы, не образовывая взрывчатой смеси с воздухом. З. Б.

77120. **Качественная оценка огнегасительного действия различных веществ на горящий диборан. Джордж** (Qualitative effect of extinguishing agents on burning diborane. George P.), Industr. and Engng. Chem., 1954, 46, № 8, 1709—1710 (англ.)

Исследовалось огнегасительное действие CO_2, CCl_4, $NaHCO_3$, N_2, песка, воды и водяного пара на горящий B_2H_6. Показано, что струя CO_2, движущаяся с большой скоростью, действует достаточно эффективно. CCl_4 действует слабее. Сухой песок и $NaHCO_3$ обладают хорошим огнегасительным действием. Наиболее эффективным средством является распыленная вода. М. Ф.

77121. **Проблемы безопасности при проведении опасных реакций. Бродки, Ньюберг, Стюарт** (Safety problems in study of hazardous reactions. Brodkey R. S., Newberg R. G., Stewart Joseph), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 223—226 (англ.)

Рассмотрены вопросы безопасности при работе реакторов для проведения различных процессов, связанных с применением горючих, взрывоопасных и ядовитых в-в. Описана спец. реакционная аппаратура и предохранительная арматура (клапаны различных систем). М. Ф.

77122. **Приспособление, предохраняющее от разрушений, вызываемых взрывом в промышленных сушиль-**

ных печах.—(Explosion reliefs for industrial drying ovens.—), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1956, **28**, № 8, 79—82 (англ.); 78, 80 (исп.)

Приведен метод расчета конструкции предохранительных панелей, предотвращающих разрушения, причиняемые взрывом газо- или паро-воздушных смесей в сушильных печах. М. Ф.

77123. Техника безопасности при пользовании стальными баллонами со сжатыми газами (Bezpečné používání ocelových lahví na stlačené plyny. **JJP.**), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, № 1, 18—19 (чеш.)

Дан свод правил безопасной эксплуатации и хранения баллонов, заполненных сжатыми газами (воздух, O_2, N_2, H_2). З. Б.

77124. Периодический контроль сосудов, работающих под давлением. Лонг (Turnaround pressure vessel inspection. Long C. W.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 3, 151—153 (англ.)

Указывается необходимость периодич. контроля сосудов, работающих под давлением. Описаны способы определения коррозии стенок сосудов. И. Л.

77125. Применение в промышленности установок кондиционирования воздуха. Майер (Klimaanlagen in der Industrie. Mayer W.), Heiz.-Lüft.-Haustechn., 1955, **6**, № 2, 41—46 (нем.)

Приведены требования, предъявляемые к установкам кондиционирования воздуха на различных предприятиях, методы расчета этих установок и основные схемы их конструкций как с электрич., так и с пневматич. регулированием параметров. М. Ф.

77126. Физические принципы при анализе и проектировании вытяжных вентиляционных систем. Хатч (Some physical principles in analysis and design of dust exhaust systems. Hatch Theodore), РАСТ, 1954, **8**, № 6, 460—463 (англ., рез. франц.)

77127. Меры предосторожности при пользовании магнитными мешалками. Пассер (A precaution in the use of magnetic stirrers. Passer Moses), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 6, 332 (англ.)

Отмечается случай выброса растительного масла при перемешивании его при 170° магнитной мешалкой, заключенной в твердую термореактивную пластмассу. Установлено, что оболочка мешалки разлетелась на мелкие осколки, что и вызвало выброс масла. Рекомендуется при работе с инертными жидкостями применять негерметизированные мешалки, а в случае необходимости иметь защитное покрытие или герметизировать такими материалами, как тефлон и др. С. Ш.

77128. Измерение эмиссионной способности авиационных материалов в интервале температур 38—425°. Снайдер, Гир, Данкл (Total normal emissivity measurements on aircraft materials between 100 and 800 F. Snyder N. W., Gier J. T., Dunkle R. V.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 7, 1011—1019 (англ.)

Приводятся результаты применения измерительной техники, разработанной и использованной для определения средней эффективной эмиссии лучистой теплоты различными поверхностями в пределах от 38 до 425°. Испытывались поверхности из Al, нержавеющей стали, Mg и различных покрытий из красок и лаков на образцах 15 × 15 *см*, снабженных электрич. нагревом. Описаны схема, аппаратура и методика измерений, приведены расчетные ф-лы определения средней эффективной эмиссионной способности (ЭС). Даны графики изменений ЭС как функции т-ры для различных материалов и поверхностей. Ю. С.

77129 К. Общие проблемы техники безопасности и гигиены труда в химической промышленности. Литвиняк (BHP w przemyśle chemicznym. Zagadnienia ogólne. Litwiniak Feliks. Warszawa, PWT, 1955, 232 s., il., 17.80 zł.) (польск.)

77130 П. Способ предупреждения пожаров и взрывов горючих жидкостей при хранении их в резервуарах. Секонди, Секонди (Procédé pour prévenir le danger d'incendie et d'explosion de liquides combustibles contenus dans des réservoirs, et réservoirs aménagés en application de ce procédé. Secondi Angélo, Secondi Amilcare). Франц. пат. 1069857, 13.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 943 (франц.)]

Резервуары, предназначаемые для хранения горючих жидких в-в, заполняют пористым материалом, не реагирующим с этими в-вами, но способным удерживать их при поглощении. Пористость материала обусловливается наличием в нем капиллярной сетки, общая емкость которой немного меньше объема занимаемого самим материалом. Горючее в-во распределяется по изолированным микроячейкам, которые являются препятствием для его воспламенения. М. Ф.

77131 П. Дозирование огнетушительных пенистых растворов (Proportioning fire extinguishing foam solutions) [National Foam System Inc.]. Австрал. пат. 164714, 8.09.55

Патентуется аппарат для получения огнегасительного пенообразующего р-ра, имеющий приспособление для равномерного ввода и регулирования р-ра в струе воды. Н. П.

77132 П. Усовершенствования, относящиеся к покрытиям излучающих тел. Хайд (Perfectionnements relatifs au revêtement des corps transmettant des radiations. Hyde James F.), [Corning Glass Works]. Франц. пат. 1096942, 28.06.55 [Verres et réfract., 1955, **9**, № 6, 323—324 (франц.)]

Предлагается на внутреннюю поверхность стенок колбы осветительной стеклянной лампы с вольфрамовой нитью наносить покрытие, устраняющее блеск, но не уменьшающее степень освещения. Это достигается нанесением на стенки водн. суспензии SiO_2. После высушивания делается повторное нанесение водн. тиксотропной суспензии, содержащей аморфную смесь SiO_2 и продукта р-ции водн. NH_3 с металлами Mg, Ca, Sr и Ba, взятых совместно или в отдельности. Эта смесь содержит 0,005—0,7 моля окисла металла на 1 моль SiO_2 и 0,85—1,5 моля SiO_2 на 1 *л* H_2O. Содержание водн. NH_3 соответствует pH 7,3—12 и вязкости 7,5—12 *сст* при 25° непосредственно после перемешивания. С. Я.

77133 П. Клеи для склеивания прозрачных пластинок из пластмасс, обеспечивающие защиту от ультрафиолетовых лучей. Мак-Лейн (Colles assurant la protection contre les rayons ultra-violets, utilisable pour contre-coller des feuilles plastiques transparentes. McLane Robert T.), [Mox]. Франц. пат. 1078872, 24.11.54 [Chimie et industrie. 1956, **75**, № 1, 111 (франц.)]

В составы клеев для склеивания пластмассовых пластинок вводятся в-ва, поглощающие УФ-лучи и не снижающие прозрачности, напр. дифенилгуанидин, кородениn и др. С. Я.

См. также: Отравления и борьба с ними 75313, 75319, 75347, 75348, 75453, 75472. Борьба с запыленностью 76985, 76986, 76991. Пожары и взрывы 77075

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдурашидов Т. Р. 76572
Абрамов В. С. 74985
Абрамова З. А. 75269
Аветисян А. А. 74546
Авилов А. А. 76885 К
Августиник А. И. 75677
Агеев М. Е. 76486
Азаров К. П. 75713
Айзенберг А. А. 75782
Акита 76691
Акияма 76691
Акопджанян А. С. 76934
Акопян А. Е. 75199 Д
Аладжалова Н. А. 76690
Алаева Т. И. 74301
Алиханов А. И. 74083
Алхазов Т. Г. 74574
Ангер 75719
Андерсон Э. К. 74320
Андо 75562
Андреев Н. С. 74309
Андреева Е. П. 74522
Андреичева Л. А. 74712
Андриевский А. И. 74430, 74431
Антонова О. Ц. 76241
Аппен А. А. 75661
Апухтина Н. П. 75168
Аран 74893
Аран 76333
Араки 75191
Арбатский А. В. 76091
Арбузов А. Е. 73979
Ардашев Б. И. 74953
Арзоян Г. А. 74879
Арнольд Д. Р. 74320
Ароян А. А. 74879
Архипович Н. А. 76586
Асакава 76827
Асида 76357
Асланов В. 76548
Атива 75372
Афанасьева Н. В. 76742
Ахвердиев Б. А. 75929

Б

Баба 75061
Баба 75872
Бабич Г. А. 75315
Бабкин М. П. 75203
Бабко А. К. 74660, 74661
Бабун В. Н. 76869
Багдасаров К. Н. 75359
Багдыкьянц Г. О. 75665, 75679
Багоцкая И. А. 74533
Байбаева С. Т. 75972 Д
Баканова З. М. 74987
Баландин А. А. 74445
Баллвинкель Е. 74641
Бао Цзин-шэн 75172
Барабаш Т. И. 75090 Д
Барановски Б. 74218
Баратов Р. Б. 74695
Бардин В. В. 75616
Барнет Д. Р. 75449
Барсукова З. С. 74651
Басов Н. Г. 75412, 75490
Батарунас И. В. 74101
Баширова Р. С. 76710
Безбородов М. А. 75672
Безсонова Э. М. 75606
Безуглый В. Д. 75398
Бекиров Л. М. 76667
Беклешова Г. Е. 75276
Беленький М. С. 74574
Белобородова Л. Г. 76149
Белов Н. В. 74187, 75662
Белова Е. Н. 74198
Беляев И. Н. 75735
Бергер Г. С. 75882
Бергман А. Г. 74375, 75663
Бергстедт А. 75452, 75453
Бердникова Н. Г. 74447
Березин И. В. 75006
Бичев Р. 76540
Блажис К. С. 76886 Д
Блешинский С. В. 75134
Блох Г. А. 75104, 76281
Блюмберг И. Б. 76237, 76238
Болотин А. Б. 74107
Бондаренко С. И. 75731
Бондаренко С. С. 76509
Борисенко А. И. 74217
Борисов И. 74684
Брауде Г. Е. 77077
Бресткин А. П. 74035
Брунс Б. П. 77077
Брюс Ф. Р. 74313
Брюханова Л. С. 75197 Д
Булавин И. А. 75729
Булгаков Н. 76672 К
Бухман А. С. 77025
Бъчваров Н. 76768
Бык С. Ш. 75377
Бычкова Е. М. 75182
Бычкова Н. А. 74375

В

Вада 76876
Вакано 76358
Валеев А. Ш. 75605
Ванаг Э. 74890
Ван Бао-жэнь 75172
Вань-Цзя-чжао 76130
Ван Ю-хуай 75172
Вартанова Н. С. 74258
Вартанян Л. С. 75006
Васенко Е. Н. 74146, 74491
Васильев А. Г. 74506
Васильева В. Н. 74454, 74732
Ватанабэ 74422
Ватанабэ 76599
Веденеев В. И. 74453 Д
Вейц И. В. 74133
Векслер В. И. 74090
Великовская Н. А. 75476
Величко А. Е. 74064 Д
Верещагин Л. Ф. 74301
Верт Ж. Л. 75774
Верховский Б. И. 77058
Виноградова Л. И. 74677 Д
Витовский Б. В. 74263
Владимиров Л. П. 74345, 74346
Владимирский В. В. 74083
Воеводский В. В. 74392
Воздвиженский Г. С. 75605
Войнов Д. Г. 76794
Войткевич С. А. 76266
Волохина А. В. 75171
Волштейн Л. М. 74625, 74633
Вольфкович С. И. 74018
Воробьева М. Т. 76484, 76486
Воронков М. Г. 74980
Воронов И. Т. 73962
Вранский В. К. 74738
Вышинский 75718
Вячеславов П. М. 75616

Г

Гаврилов В. И. 75476
Гаврилов Л. К. 74553 Д
Галанина Р. С. 74835
Гальперн Г. Д. 75959
Гао Го-цзин 76278
Гарлинская Е. И. 75048
Гаспарян О. Е. 74857
Гастев Ю. А. 75673
Генис М. Я. 75276
Герман Ф. Ф. 75816
Геров С. И. 76612
Герц Р. К. 75449
Гершкович И. А. 74534
Гершойг Ю. Г. 74714
Гинзбург И. И. 74731
Глазова Т. В. 75558
Глебашев Г. Я. 74159
Гогоберидзе Д. Б. 75433
Годяев Ю. Л. 75351
Голант Ш. Н. 76428, 76445
Голдблит С. А. 76843 К
Головкин Н. А. 76694
Голубкова Е. А. 76281
Голушко Н. А. 75772
Гоми 76284
Горб Т. Ф. 74034
Горбачук Г. А. 75605
Горбис З. Р. 77071
Горбунов Н. И. 74718
Горбунов Н. С. 76934
Горбунова К. М. 74516
Гордадзе Г. С. 74131
Гороховский Ю. Н. 74479, 76240
Горский Ф. К. 74360
Горяев М. И. 76256—76259
Горяйнов К. 75814
Гоу Шунь-шэн 76130
Гофф Л. А. 76137
Грагеров И. П. 75350
Граматиков М. 76316
Грандберг И. И. 74942
Грапов А. Ф. 74987
Гренберг Е. И. 75276
Греченлиев Х. 75777
Григорьев Н. В. 76874
Грицан Д. Н. 74521
Грюнер В. С. 76741, 76742
Губин Ф. А. 74742
Гу И-дун 73969
Гурвич З. Г. 76182
Гурвич Л. В. 74133
Гуревич Я. М. 74604

Д

Давидов Р. 76799
Давыдов А. Т. 74587
Дасоян М. А. 76909
Дворкин К. А. 74529
Дезидерьева И. П. 75606
Деменкова П. Я. 74726
Демидов В. А. 75838
Демидов Л. Г. 75912 Д
Демченко В. Д. 75688
Дерюгин И. А. 74517
Дерягин Б. В. 74609
Десятова И. 75907
Джалиашвили В. Г. 74733
Джафаров А. Ф. 76762
Джикаева Г. А. 75782
Дистлер Г. И. 75424, 75426
Добкина Б. М. 75301
Докукина А. Ф. 75158
Дорин В. А. 74202
Дохикян А. А. 74886
Дубовенко Л. И. 74660
Дубовицкий А. М. 75558
Дурдин Я. В. 74529, 74530
Духин С. С. 74609
Дьячкин И. И. 76834
Дядченко М. Г. 74722

Е

Егоров Ю. П. 74447
Ежовская-Тжебятовская Б. 74666
Елович С. Ю. 74436
Емельянов Д. С. 75910 К
Ермилов П. И. 75483
Ерофеев Б. В. 74410—74412

Ж

Жаровский Ф. Г. 75318
Жданов Г. С. 74180

Жернакова В. Н. 76485
Жерновская Е. М. 75009
Живописцев В. П. 75269, 75270
Жижневский В. 76548
Жук Н. П. 76905
Жура К. Д. 76586
Журавлев Н. Н. 74180

З

Забавин В. И. 75873
Зайцев В. М. 74256
Зайцева В. П. 75325
Зак А. М. 74625
Залукаев Л. 74890
Запотылько Ф. Т. 76260
Зараковская А. И. 76484
Засосов В. А. 74891
Захаров И. А. 75729
Захаров М. П. 76871
Захаров Н. 76288
Звягинцев О. Е. 74651
Зеленова Т. К. 75320
Зильберман Е. Н. 74963
Зимин С. Н. 76872
Зиновьева В. К. 74374
Златанов В. 75777
Золотухин В. В. 74258
Зубенко А. 76672 **К**
Зурабян К. М. 76870

И

Иван 75038
Иванов К. А. 76420
Иванов М. Г. 75750
Иванов С. Н. 74701
Иванова Е. Ф. 74487
Ивата 74959
Ивацука 75801
Ивченко Е. Г. 75937
Игнатова Л. А. 76257
Ижевская Г. М. 75803
Измайлов Н. А. 74487, 74506
Инда 76575
Индзима 75382
Иинума 76275
Икава 76366
Икусима 74385
Икэда 74883
Икэда 75311
Икэмия 76736
Икэути 76829
Ильинская А. А. 75371
Иман 76196
Иман М. 76854
Имандзуми 71959
Имамура 74457
Имото 74441
Имото 74759
Имото 74764
Имото 75092, 75093
Имото 75163
Индо 76282
Инокути 74281
Ин Цзун-тай 76979
Ионэяма А. 75836 **П**
Иофа З. А. 74522
Ипатов В. Г. 75772
Исибаси 75202, 75204, 75205, 75218, 75220, 75239, 75291
Исибаси 75278
Исибаси 75969 **К**
Исигуро 74385
Исида 75202, 75204 75291
Исобэ 74575
Исобэ 75369
Исомацу 75658
Исэда 75043
Исэмура 74567
Иткина Е. С. 74713
Ито 74960
Ито 75523

Й

Йокота 74959
Йокоути 75388
Йосида 74943
Йосида 76324
Йосихара 75311

К

Кабачник М. И. 74986
Кавамура 75399
Кавамура 76876
Каваока 76286
Кавасаки 76614
Кавахара 74919
Кавецкис В. И. 74101
Кадзивара М. 75837 **П**
Кадо 76593
Казанская Н. Ф. 75006
Какабадзе В. М. 73973
Какиути 75163
Калантарова М. В. 76849 **Д**
Каменцев И. Е. 74270
Каменцев М. В. 75774
Камэтани 74894
Канэко 75126
Канэнива 74650
Каплина Е. Г. 75892
Каплун З. С. 77094
Капралова Г. А. 74395
Каранович Г. Г. 75320
Карасев Р. А. 75354
Каргин В. А. 75143
Каржев В. И. 75936
Каришин А. П. 74917
Карпуша Е. Е. 75276
Карякин Л. И. 75771
Касперович А. И. 75377
Катаока 75061
Кафаров В. В. 77018
Кац М. Л. 75928
Кашуричев А. П. 75871
Кварцхава И. Ф. 74244
Керкандейл 75759
Кибота 76284
Ким Нэ Су 74615
Кимура 74261
Кимура 74578
Кимура 75311
Кимура 75906
Киреев В. А. 74070
Кириллов И. П. 75838
Кириллов Н. И. 76235
Кирюхин Г. Ф. 76872
Киселев А. В. 74568
Киси М. 75637 **П**
Кислинский А. Н. 75959
Киш Л. 74551 **Д**
Кишиневский М. Х. 77027
Клевке В. А. 75556
Климовский Д. Н. 76670 **К**
Клокман В. Р. 74374
Кобаяси 76366
Кобеко П. П. 75675
Кобяк Г. Г. 75208
Ковбуз М. А. 74600
Кога 74385
Коган В. Б. 74344
Коданашвили В. А. 76420
Козачек Н. Н. 74517
Козленко Ю. М. 74953
Козловский В. Х. 74246, 74247
Кондзуми 74457
Кондзуми 74502
Коикэ 74916
Колосова Г. И. 76883
Комаров В. А. 74444
Комшилов Н. Ф. 76517 **К**
Кондо 75061, 75063—75065, 75067
Кондратьев В. Н. 74387
Коненко А. Д. 74739
Конкин А. А. 75181, 75182
Коно 75369
Конторович Л. М. 75254, 75371
Коренман И. М. 74324
Коржинский Д. С. 74715
Корицкий В. Г. 75365
Короткевич А. В. 76667
Косака 75807
Косакэ 74960
Косевич В. М. 74277
Коссовская А. Г. 74721
Кост А. Н. 74912
Косугэ 74960
Косугэ 75399
Котиди Е. П. 76650
Котляр С. Я. 75114
Котон М. М. 75158
Кочкин В. В. 75476
Кравцов В. И. 74550 **Д**
Краснов К. А. 76864
Красухин М. Н. 76879
Крауш Л. Я. 76241
Кремлевский П. П. 77066
Кривунь П. И. 76647
Круглыхина Г. К. 76258
Крунчак Т. Б. 74367
Крупаткин И. Л. 74386
Крюкова К. Н. 75158
Ксенжек О. С. 74514
Кубо 75503
Кузнецов В. В. 74515
Кузнецов Л. Ф. 74301
Кузьминский А. С. 75185
Кумаган Р. 75642 **П**
Кумэ 74441
Курашев М. В. 74877
Курдюмова К. Н. 74971
Кури 76308
Курочкин Н. И. 74986
Кутателадзе К. С. 75688
Кучер Р. В. 74600

Л

Лавровская Г. К. 74392
Ландау Л. 74091
Лапиров-Скобло С. Я. 76878
Ласточкин Я. Л. 77020
Лебедев В. П. 74439
Лев И. Е. 75227
Левин Д. И. 74309
Левин Н. В. 75433
Левицкий О. Д. 74700
Лемке П. П. 75531
Леонова Л. И. 75937
Лепилин В. Н. 74573
Либерман С. 76548
Лившиц Д. М. 75242
Липатов Ю. С. 75143
Литвиненко Э. Е. 75656
Литвинов В. Ф. 77114
Литвинова Н. Н. 77114
Логвиненко И. А. 75481
Лопаткин А. А. 74439
Лосев В. В. 74523
Лошкарев М. А. 74541
Лысков М. И. 76515
Лышевский А. С. 75958
Лэпп Р. Э. 74093
Любимов П. В. 76742
Любушкина 76811
Люличев А. Н. 75244
Лю Си-ту 73969
Лягалова А. М. 75168
Лян Сяо-тянь 74793
Ляпунова Г. М. 76590

М

Майер А. А. 75728
Макарова Н. В. 76873
Мак-Клейн Л. 74641
Маковозов М. И. 77019
Маковский Ф. А. 75441
Малин К. М. 77025
Малинский Ю. М. 75153
Мальцев А. Ф. 75104
Мамедли М. Г. 75968 **К**
Мамедов Х. С. 74187
Маменко А. У. 75206
Мандельбаум Я. А. 74987
Манкаш Е. К. 75144
Манчев С. Х. 76612
Маньковская Н. К. 75330
Мараховский М. 76288
Марголис Л. Я. 74436, 74440
Марголис Ф. Г. 75558
Маргулис М. Г. 76867
Мардалейшвили Р. Е. 74392
Маркевич С. В. 74426, 75656
Маркин Б. И. 75669
Марков Б. Ф. 74552 **Д**
Марков И. Г. 76515
Марков П. К. 74738
Мартемьянова Н. И. 74987
Марутакэ 75732
Марченко Г. 75754
Маслов И. Г. 76871
Мастрюкова Т. А. 74986
Масуи 75234
Матида Д. 76898 **П**
Матида Т. 75836 **П**
Матић В. 75810
Ма Хуа 76130
Мацумото 76707
Мацумото И. 75637 **П**
Мацумура 75038
Мацусима 75787
Мацуура 74884
Мачинец П. Г. 76811
Маэда 77050 **П**
Маяма С. 76854
Медведева Л. А. 74549 **Д**
Медников Ф. А. 76485
Мекеницкая Л. И. 74558
Меланхолин Н. М. 74279
Мельников А. М. 76939
Мельников Н. Н. 74987
Мельтцер Л. В. 77062
Мен В. 76133
Меньшиков М. И. 75248
Метелькова Е. И. 74891
Метляева Н. Г. 76873
Мещеряков А. М. 75324
Мзареулишвили М. В. 74734
Мидзуикэ 76321
Мидзунума 74937
Мики 76364
Миклухин Г. П. 76281
Минеева О. К. 75158
Минин А. А. 75277
Миннович М. А. 75556
Мирзоян А. А. 74311 **Д**
Митов М. 75777
Михайлов А. Н. 76879
Михайлов Б. М. 74971, 74972
Михайлов М. А. 74446
Михайлова Г. С. 74033
Михалевич К. Н. 74657
Мищенко М. Т. 74430, 74431
Миядзаки 74470
Мияма 75160
Миясита 75399
Мията 74840
Мнджоян А. Л. 74857, 74886
Мнджоян О. Л. 74857
Мокрушин С. Г. 74607
Молчанов В. С. 75660
Молчанова О. С. 75659
Мори 74578
Мори 75094
Мори 75604
Моримото 74294
Морозов Е. И. 74217
Морошкина Т. М. 74444
Моснашвили Г. И. 76662
Мостовских З. П. 76811
Моцарев Г. В. 74974
Мочалова Л. А. 77027
Мураками Т. 75644 **П**
Мураки 75290
Мурата 74893
Муртазаев А. М. 74520
Мусаев И. А. 75959
Мустафин И. С. 75219

Н

Нагаи 75487
Нагаи 75562
Нагаи S. 75795
Нагасака 74797
Нагаура 74502
Нагацу 76155
Нагорный Г. К. 75892
Найто 76777
Накадзава 74385
Накадзава 74884
Накакуки 76333
Накамори 74415
Накаяма М. 76898 П
Налимов В. В. 75201
Намбу 74702
Намиас М. 74094
Нарушкевичус Л. Р. 75366
Натансон Э. М. 74517
Наумов В. А. 74546
Наумов Н. Н. 75944
Недзвецкий С. В. 74036
Нейман М. Б. 77058
Неймарк И. Е. 74570
Некрасов А. С. 74835
Ненароков М. 75575
Ники 74512
Никитин А. А. 74681
Никитин С. Я. 74083
Никитина Т. С. 75198 Д
Никифорова В. М. 76911
Николаева С. А. 74530
Никулина Л. Н. 75704
Нисида 76593
Нита 74796
Новацкая Т. А. 76237, 76238
Новосильцев Н. С. 75735
Ногами 74369
Номура 74894
Номура 76777

О

Обольянинова Н. А. 76237
Овсянников Н. В. 75747
Огава 75474
Огава К. 75646 П
Огата 74791
Огата 74850
Огданец Н. Д. 75398
Огура 76345
Ода 74943
Ода 76286
Одо 75070
Одэра 75063
Ожерельева Е. И. 74479
Он 76345
Онва 75093
Онкава 74636
Окава 74916
Окавара 74764
Окамура 76876
Окано 74791
Оки 75038
Оки 85047
Окубо 75474
Окуда 75474
Окума 75375, 75395
Окума 75396
Окэда 74960
Оникиенко А. Я. 76877
Оно 74127
Онода 75388
Орел А. И. 76583
Оршанский Д. Л. 77068
Осима 76324
Осипов К. А. 74216
Осипова В. П. 76266
Осипова В. Ф. 75231
Остапенко В. Е. 75785
Остапченко Г. А. 75433
Островский Ю. М. 75378
Остроушко Ю. И. 75481
Осуга 75191
Осьминская А. Т. 74535
Охаси 75559
Оцу 75092
Ощаповский В. В. 75274

П

Павлов И. С. 76583
Павлов С. А. 75152,76870
Павлюченко М. М. 74427
Палатник Л. С. 75244
Пальвелев В. Т. 74710, 74712
Панченко Г. М. 74435
Парвова Е. В. 75425
Парибок В. А. 75158
Паушкин Я. М. 74877
Пашенко М. 75907
Пеева А. Т. 74738
Пекарская Г. 76288
Пелетминский В. Н. 76577
Пеньков С. Н. 74303
Передерий И. А. 75779
Персиянов М. А. 75778
Петрова Е. А. 76144
Петрова Е. И. 75301
Петровский В. 76548
Пинскер З. Г. 74198
Писаржевский Н. Н. 74633
Платонова М. Н. 75397
Плотников П. М. 76716
Подобедов М. С. 76144
Поздняков П. Г. 74271
Полукаров М. Н. 74518
Поляк С. С. 74396
Поляков А. Ю. 75354
Пономарев И. Ф. 75670
Попов С. Н. 75919
Попова О. С. 74516
Порай-Кошиц Е. А. 74309, 75676
Порядкова К. 76799
Потаскуев К. Г. 74607
Проктор Б. Е. 76843 К
Прокунина А. 76438
Прохоров А. М. 75412
Прянишников В. П. 75666
Пугачев М. Г. 76256, 76258
Пчелин В. А. 76874, 76875, 76883
Пчелинцев Д. А. 74711
Пшиварская Г. 74666
Пятикоп П. Д. 75771

Р

Равич Г. Б. 74368
Радан 75723
Разуваев Г. А. 74963
Рапапорт Л. И. 74961
Рапопорт Ф. М. 75254, 75371, 75376
Регель В. Р. 74279
Рейнгач Б. Я. 76266
Рейшахрит Л. С. 74535
Репа А. Г. 75671
Речменский И. Н. 75775
Решеткина Н. А. 76911
Ржехин В. П. 76551
Ривина Р. И. 76428, 76445
Ритман Г. А. 75863
Робин В. А. 77001
Рогинский С. З. 74440
Роговин З. А. 75181
Рогожин Ю. В. 75689
Рожкова В. В. 76116
Ройтер И. М. 76710
Романков П. Г. 74573
Романов П. Р. 75773
Роминский И. Р. 76604 Д
Рудакова А. Н. 74911
Рыбников А. Н. 76482
Рыбчинский Р. Е. 75248
Рыков А. Х. 76137
Рымашевский Ю. А. 75181
Рябчиков Д. И. 75231

С

Савич А. В. 74071
Савранская А. П. 75315
Савушкина В. И. 75009
Садов Ф. И. 76121
Саё 75234
Сайто Т. 75634 П
Сакурада 76303
Самозванцев М. П. 77013
Самойлов О. Я. 74293
Самсонов М. М. 76717
Сандер А. А. 77002
Саноян В. Г. 76981
Сапегин Ф. А. 76360
Сато 75369
Сатоми 75063
Сатоми 75066
Свенцицкий Е. И. 74987
Светозарский С. В. 74963
Семенов Н. Н. 74395
Семенюк К. А. 76646
Семилетов С. А. 74198
Сергеев Г. Б. 74395
Сергеев Л. В. 75667
Сергеева В. Ф. 74357
Серкебаева Г. Е. 76257, 79259
Сигэмацу 75239
Сидоров Н. К. 75928
Силина Н. П. 76581
Силищинская Н. М. 76483
Симада 76348
Симидзу 76826, 76829
Симонов Н. 77079
Симосэ 74358
Сирамацу 76291
Сиротов И. И. 76878
Сканави Г. И. 75668
Скоблионок Р. Ф. 74587
Скопинцев Б. А. 74742
Славин Э. Я. 75954
Славнин Г. П. 74608
Слинякова И. Б. 74570
Слонимский Г. Л. 75143
Слуцкая М. М. 74633
Смоленский Г. А. 74245
Смольский Б. М. 77029
Смородинский Я. М. 74091
Снесарев К. А. 76484, 76486
Соболева М. И. 76740
Солнцева Р. Р. 76866
Соловьёв И. А. 76880
Соркин А. М. 73980
Спасский С. С. 74446
Спенс Р. 75450
Сперанская Е. Ф. 75209
Сребров Б. 76561
Стабников В. Н. 76670 К
Стаменов С. 75777
Старцев В. И. 74277
Стендер В. В. 74514
Степаненко М. Г. 75699
Степухович А. Д. 74394
Стожаров А. И. 75664
Стойко Я. 75230
Стрельникова Ж. В. 74439
Стрижевский И. И. 75325
Стяжкина А. Г. 76839
Суббота М. И. 74730
Суворова В. П. 76867
Сугахара Д. 75647 П
Судариков Б. Н. 74651
Судзуки 74470
Судзуки 75369
Судзуки 76320
Суй Чжэнь-энь 75473
Сулейманов А. С. 74378
Сурнина О. К. 75200 Д
Суровая А. В. 76117
Сэкигути 74369
Сявцилло С. В. 75009

Т

Тавгер Б. А. 74256
Тадзима 75604
Такаги 74637
Такамисава Т. 75646 П
Такано 76691
Таката 74862
Такахаси 74470
Такахаси 74969
Такахаси 76615
Такеока 75658
Такидзава 74575
Такимото 75527
Такино 75379
Такиура 75379
Такэда 74331
Такэда 75064, 75065, 75067
Такэдзаки 74760
Такэмото 75164, 75167
Такэути 74702
Такэути 75388
Таман 75487
Танабэ 76329
Тананайко Ю. М. 76995
Танигаки 75093
Танигути 75503
Тарасов А. И. 74446
Тарасов К. И. 75421
Тасима 74893
Татэмити 76320
Тезиков А. 75504
Теньковцев В. В. 75359
Терентьев А. П. 74849, 75009
Тиличенко М. Н. 75193
Тимофеева Н. П. 74444
Титанян С. Г. 74879
Тихара 76826
Тихомиров М. В. 75377
Тихомирова Н. Н. 75185
Тищенко Д. В. 76882
Тодоров Т. 76692
Тои 74281
Токарев А. В. 74446
Токива 75743
Толок П. П. 74520
Толстиков В. П. 75212
Томпсон В. М. 75449
Тонких Т. С. 76834
Тончев Т. А. 76612
Топчиев А. В. 74877, 75959
Тошев В. 76316
Трейгер И. Н. 75315
Третьяков В. Г. 76834
Третьякова В. С. 74435
Троицкий Б. П. 74644, 74645
Трубицын Н. Д. 76867
Тудоровская Н. А. 74312 П
Турчихин Э. 76454
Турьян Я. И. 74534
Тухлов Б. Д. 74648
Тэраиси 74960
Тэхт В. П. 75416
Тюдзё 75095
Тюрина А. М. 74066 Д

У

Уваров И. П. 76882
Угрюмов П. Г. 74057 К
Удовенко С. А. 75330
Ужов В. Н. 77117
Улицкий Л. И. 75891
Усанович М. И. 74357
Усатенко Ю. И. 75276
Усенко И. С. 74694
Утино 75732
Уэно 75000

Ф

Файман В. Г. 74546
Фарбер С. Г. 75813
Федоренко Т. П. 74917
Федотов В. П. 75316
Федотов Н. С. 74972
Федотьев Н. П. 75616
Федулов И. Ф. 74063 К
Фельдшеров Е. М. 76235
Феофилов П. П. 74230
Фертман Г. И. 76671 К
Фжедзаки 75163
Фиалков Я. А. 74613

Филатов С. С. 76650
Филдс П. Р. 75451
Филипович В. Н. 74171, 74172
Филков Я. А. 74961
Филянская Е. Д. 75319, 75347
Фирдман П. Д. 76847 Д
Фишер И. З. 74359
Фраткин А. 75574
Фролов-Багреев А. М. 76675 К
Фудзинага 75220
Фудзита 74919
Фукая 76305
Фукуи 74721
Фукуси 76255
Фуруя 76196

Х

Хайд Э. К. 74314
Хайрулина К. К. 74357
Хайруллин В. К. 74985
Халецкий А. М. 74911
Ханмамедов К. М. 76490
Харада 75806
Харада 76609
Харченко В. А. 75812
Харью А. П. 74065 Д
Хасимото 76365
Хаскин И. Г. 74766
Хасэгава 76983
Хаттори 75527
Хатунцева А. Я. 74722
Хачванкян М. А. 74743
Хаяси 74937
Хеглунд Е. 76488
Хейес Ф. Н. 74320
Хейн Е. А. 75416
Хигаси 75278
Хирао 74937
Хисамутдинов М. Г. 74716
Хованский Г. С. 76978
Ходаков А. Л. 75735
Ходаков Ю. В. 74638
Ходзуми 76609
Холопцев В. П. 75892
Хондзё 76319
Хорошая Е. С. 76885 К
Хосино 74840
Хренников Н. С. 76871
Христов А. 76537
Хромова Н. С. 75152
Хуан Чжэнь-хуа 74047
Худобин Ю. И. 74980
Хюггинс Д. 74641

Ц

Цапив И. И. 74545
Цветков В. Н. 75114
Цевелева И. А. 74374
Цетлин Б. Л. 75476
Цудзи 75094
Цудзимура 76732
Цуцуи 74919

Ч

Чагунава В. Т. 75505
Чайкин А. М. 74394
Чарская Б. А. 75009
Чачанидзе Г. Д. 73973
Чекан Л. И. 76650
Чекулаев Н. М. 77015
Черкасова А. А. 76650
Черникин В. И. 75924
Черников А. И. 74541
Чжао Чжи-юн 76130
Чжоу Юнь-ли 75052
Чжу Жэнь-хун 75052
Чирко А. И. 74410—74412
Чичибабин А. Е. 74744
Чмутов К. В. 74592
Човнык Н. Г. 74548
Чуб Г. Ф. 75315
Чудновская М. А. 76551
Чуйко В. Т. 75206
Чуханов З. Ф. 75871
Чухров Ф. В. 74720

Ш

Шабанов И. М. 76256—76259
Шаволина Н. В. 75936
Шавра В. 77085
Шалварев К. 75261
Шаповалова А. И. 76888 Д
Шаталов А. А. 74232
Шафрановский К. И. 73980
Шахтахтинская Г. Г. 76940
Шварцзайд М. С. 75803
Шведов В. И. 74849
Швецова-Шиловская К. Д. 74987
Шеберстов В. И. 76239
Шека И. А. 74612
Шелудяков Н. А. 75699
Шелюбский В. И. 75674
Шеришев В. М. 76116
Шефтель Н. И. 75530
Шмелев Б. А. 74546
Шмелева Т. А. 76875
Шнеерсон А. Л. 75556
Шполянский М. А. 75355
Шрайбер М. С. 75361
Штейнберг Ю. Г. 75704
Штерн В. Я. 74396
Штофф В. А. 73950
Штуковская Л. А. 75265
Шугуров В. К. 74107
Шуйкин Н. И. 74447
Шукис В. И. 76887 Д
Шумиловский Н. Н. 77062
Шун Д. С. 74521
Шутов В. Д. 74721

Щ

Щербаков В. 77084
Щербина В. В. 74709

Э

Эндрюс Г. Л. 74093
Эрдман А. А. 76834

Ю

Юки 75872
Юрьев Ю. К. 76091
Юсупова С. 74707
Юцис А. П. 74101

Я

Яворский И. В. 75431
Ягисита 75043
Ягю 74385
Якобсон В. 77085
Яковлева В. С. 74644, 74645
Якубенко З. К. 76144
Якубович А. Я. 74974
Якубович М. А. 75818
Якубсон С. И. 74505
Ямагути 75165
Ямагути 75970
Ямамото 75218
Ямзин И. И. 74255
Янагава 74831
Янгквист К. Х. 75451
Яровенко В. Л. 76676 Д
Ясинскене Э. И. 74656
Ясуда 76362
Ясуи 75096
Яцимирский К. Б. 74648, 74656
Яшин В. Д. 75772
Яшунский В. Г. 74849
Ящунская А. Г. 75182

A

Aardt J. H. P. 74871
Abdel Aziz Hussein 76786
Abdel Kader Fateen 74906
Abdine H. 75224
Abrahams S. C. 74182
Acharya M. V. R. 74354
Adam N. K. 73998
Adamek S. 75408
Adams D. F. 75336
Adams H. J. 76928
Adams J. A. S. 74691
Adams M. D. 74631
Adams P. T. 74467
Adams R. N. 75238
Adams W. N. 74283
Addison C. C. 74348
Adelstein S. J. 74114
Adhya R. N. 74921
Adlerova E. 75047
Aebi H. 74407
Aelony D. 76565 П
Agasche V. V. 74432
Aggarmal J. S. 74829
Agulhon R. 75583
Ahmed Fahmy Mabrouk 76786
Ainsworth M. 77061
Akamatu H. 74242
Akers W. W. 76999
Albrecht J. 77105
Alcorn G. 76497
Alexander A. 76611
Alexander B. H. 75386
Alfthan H. 76494
Algra E. A. H. 75691
Ali Ali Arafa 75459
Allen C. F. H. 74749
Allen K. A. 75482
Allen P. 74860
Allinger K. 75174
Allinger N. L. 74758
Alpern B. 75877 *
Amberg H. R. 75860
Amerongen C. 74207
Amick C. A. 76168 П
Amidon E. C. 77086 П
Amiel J. 73960
Amos A. J. 76699
Amphoux M. 75583
Amstutz E. D. 74967
Anastasiu S. 76559
Anderau W. 76097 П
Andersen L. 76480
Anderson B. C. 74923
Anderson D. M. 77109
Anderson J. A. 76713
Anderson N. S. 75188
Anderson O. E. 76389 П
Anderson R. C. 74317
Ando K. 76555
André P. 76782
Andres P. 76585
Andrews A. I. 75715
Andrieux J. L. 75631
Angeli M. 74692
Angelo R. J. 75192 Д
Annaratone S. 75957
Anselin F. 74617
Anslow W. K. 76219 П
Aoyama S. 75526
Apostolache S. 74866
Appel E. C. 76764
Appert J. 75930
Araki C. 75029
Arana Aizpurua P. 77091
Aratani T. 75032
Arcand G. M. 75321
Archer S. 76205 П
Arens H. 76474 П
Argersinger W. J. 74584
Arich G. 74370
Aries R. S. 76327
Armento W. 76096 П
Armstrong A. C. 75403
Armstrong M. C. 75821 П
Arnikar H. J. 74219
Arnold L. K. 76538
Arnold O. M. 75520 П
Aroeste H. 74108, 75424
Arrhenius O. 76925
Arsenijević M. 76143
Arundale E. 76011 П
Asaff A. G. 76461 П
Asinger F. 74861, 76002 П
Atchison J. E. 76507
Atkin D. 74727
Atkins C. D. 76778
Atteridg P. T. 77024
Aubry J. 74239
Audinot M. 75004
Audrieth L. F. 74988
Audubert R. 74500
Ault R. G. 76622
Austin E. 75593
Auterhoff H. 75055
Avanzi M. 74450
Avrahami M. 74674
Axley J. H. 75287
Axt M. 75296
Ayer D. E. 74826
Aylward F. 74837
Ayres J. C. 76735
Ayscough P. B. 74393

B

Babb E. M. 76795
Babbitt H. E. 75849
Backensto E. B. 76922, 76923
Backer H. J. 73991, 75050
Badian L. 75733
Baeckmann W. 76960
Baganz H. 74910
Bagchi P. 75035, 75036
Bagley G. D. 75643 П
Bähr 74020
Baier H. 76159 П
Bailey D. L. 74977
Bak B. 74163
Bakácsné Polgar E. 75329
Baker J. 76421
Baker M. R. 74114
Baldeschwieler E. L. 75410
Balenovic K. 74846
Balinkin I. 75756
Ball C. J. P. 73965
Ban J. 75062
Bando K. 74659
Bandyopadhayay D. 75260
Banerjea P. R. 76199 П
Banerjee B. 74192, 74647
Bang Moltke A. 76636
Banks C. V. 75309
Bansbach J. 76727
Baranowski B. 74330
Barber J. H. 76201 П
Bardhan J. C. 74921
Bardolle J. 76907
Baret C. 75004
Bargellini G. 74803 К
Barker H. E. R. 76187
Barker R. S. 74123
Barker W. V. 75645 П
Barkin S. 75195
Barlow L. P. 76174 П
Barna J. 75655
Barnes G. H. 74976
Barnes W. H. 74704

Barr H. N. 75737
Barr W. L. 75423
Barret A. 76767
Barrett J. 74402
Barritt D. T. 75886
Barry A. J. 76047 П
Barth H. 76297 П
Barth-Wehrenalp G. 74627
Bartkowic S. 76147
Bartleson J. D. 75988 П
Barzen M. 75511 П
Baskin Y. 74719
Bass R. 74259
Bassompierre A. 74157
Basterfield S. 73975
Bastien G. 74699
Basu S. 74231
Bateman L. 74870
Batten J. J. 74397
Bauer E. 73966
Bauer K. 76220 П
Bauer R. 75569 П
Bauer W. G. 75796
Baum R. R. 76765
Bauman R. P. 74143
Baumann E. 75905
Baumann E. R. 75849
Baumann E. W. 74584
Baumann F. 75522 П
Baumann K. 76651
Bawn C. E. H. 73988
Baxendale J. H. 74402
Bayer O. 76169 П, 76299 П
Bayless P. 74786
Baylor E. W. 75933
Bazen J. 75299
Bearer L. C. 75976 П
Beaton J. L. 75044
Beatty R. L. 75313
Becckholtz W. 76175 П
Becher H. J. 74670, 74973
Becholey 76788
Beck F. M. 76912
Beck P. W. 74458
Becker H. J. 74839
Becker R. 75840 П
Bednářová V. 74265, 74266
Beduneau H. 75516
Beevers C. A. 74188
Behnen G. 75511 П
Behrends A. R. 76290
Behrends F. L. 76290
Belcher R. 75331
Belchotz A. 75987 П
Belke W. E. 75630
Bell R. P. 76942
Bellanger J. 75943
Bellugue J. 74282
Béné G. 74117
Beneš J. 74265, 74266
Beneš J. 76234
Benešova V. 75042
Bengough W. I. 76619
Bengtson K. B. 75525
Benigton F. 74901
Benk E. 76655, 76720
Benko S. 76503
Bennett G. W. 74043
Bennett I. C. 75791
Benninghoff H. 75627
Benscheidt N. H. 77045 П
Benson S. W. 74304
Benton W. C. 74108
Beral E. 75676
Berberich L. J. 76389 П, 76412 П
Berger S. 76749
Bergman D. J. 75940
Bergmann E. D. 74914
Bergner K. G. 76820
Berka A. 75216
Berkenblit M. 74620
Berman M. 76739
Berndt F. 74708
Berner E. 74868
Bernert T. 74326
Bernet E. 77078
Bernstein E. M. 74078
Bernstein F. 74585
Berringer J. C. 76953
Berson J. A. 74872, 74873
Bersworth F. C. 76562 П
Berthois L. 74735, 75362
Berthoud R. 76119
Bertorelle E. 75304
Bertrand G. 73982
Bertrand P. 75344
Bestian W. 76204 П
Bestul A. B. 75155
Beutelspacher H. 74598
Bevington J. C. 75177
Beyer 74020
Beyer H. 74801 К
Beyersdorfer P. 75358
Beynon J. H. 74365
Bhalerao V. R. 76805
Bhatia A. B. 74335
Bhatia B. S. 76770
Bhatia D. S. 76730, 76830
Bhattacharya S. C. 75308
Bichara M. 74456 Д
Bickoff E. M. 75053
Biefeld L. P. 75821 П
Biel J. H. 74945
Bigelow W. C. 74564
Bigler N. 76109
Biglino G. 75387
Bigos J. 76931
Bingel W. 74124
Biot M. A. 74327, 74328
Birch A. J. 76450
Bird G. W. 75760
Birkhoff R. D. 75411
Birney J. W. 76600
Bishop L. R. 76611
Bisi A. 74080
Bitner J. 76779
Bixler G. H. 75528
Bjerrum J. 74663
Björling C. O. 76178
Blackburn S. 76129
Blackman L. C. F. 75288
Blackmore P. O. 76416
Blackmore W. R. 74182
Blair R. P. 74856
Blake J. T. 76276
Blanc P. 75344
Blangey L. 74918
Blanquet P. 74605
Błasiński H. 76262
Blatt F. J. 74205
Bleaney B. 74248
Blevins G. S. 74243
Bliss A. D. 73987
Blondiau L. 75798
Blue R. D. 75536 П
Bluestein B. A. 76045 П
Blumann A. 76264
Boatright L. G. 76033 П
Bobalek E. G. 76429
Bock J. A. 75935
Boddington R. J. 76858 П
Boehringer A. 76211 П
Boehringer E. 76211 П
Bogajewska B. 76254
Bögemann M. 76299 П
Bolge G. S. 74248
Bohlmann F. 74834, 75072, 75073
Boie W. 77113
Bokhoven C. 75515
Boll K. 76514
Bollman M. C. 76764
Boltze K. H. 74847
Bombi Leopis J. 75856
Bonesi A. 75975
Bonner T. W. 74087
Bontemps R. 75402
Boon E. F. 77031
Boonstra B. B. S. 76283
Booth A. H. 74274
Boggs M. M. 76774
Bor G. 74655
Bordolla y Alcala J. M. R. 76766
Bordwell F. G. 74874
Borello E. 75003
Bose S. K. 74509
Boskin M. J. 74770
Bosman-Crespin D. 74679
Böttcher B. 76039 П
Bouška V. 74705
Bouveng H. 75023, 75025
Bowden F. P. 74554
Bowes P. S. 77128
Bowie S. H. U. 74727
Boyd F. R. 74377
Bozorth R. M. 74253
Bradford E. A. M. 76755
Bradley D. E. 75436
Bradley H. B. 75312
Bradley J. M. 75989 П
Bradley L. C. III 74118
Brafford D. A. 76294 П
Braham W. E. 76350
Braine R. 74892
Branciaroli J. P. 75340
Brand E. 75214
Brand J. C. D. 74409
Brandes C. H. 76828
Brasen W. R. 74786, 74887
Braun E. A. 74476
Braun T. 75215
Braun W. 74472
Braun W. Q. 76549
Braunsdorf K. 76654
Brecht W. 76500, 76501
Breda E. J. 74538
Bredereck H. 74962
Bredereck H. 76018 П
Breil 76788
Breitenbach J. W. 75174
Breitenstein 75896
Breiter M. 74532
Breitling G. 74280
Brenet J. 74628
Brenig W. 74204
Brescia F. 74366
Bresler S. E. 75186
Bretschneider H. 74013
Bretschneider H. 76043 П
Breyer H. 75653
Březina M. 74544
Brichard E. 75698, 75824 П
Brierley P. 76301 П
Brihta I. 75563
Brindley G. W. 74170
Briney 75546 П
Brissey R. M. 75246
Britt C. E. 76330
Broadbent L. 75581
Brockmann H. 76221 П
Brockway L. O. 74564
Broda E. 74326
Brodkey R. S. 77121
Brody F. 76101 П
Broek W. H. 75615
Brofeldt M. 76640
Brooke M. 77007
Brooks S. 74289 Д
Broser W. 74462
Brown B. R. 75078
Brown D. 74306
Brown D. J. 74746
Brown E. G. 75389
Brown G. B. 75578
Brown J. B. 74685
Brown R. O. 76853 П
Brown W. O. 74355
Browne F. 76442
Brownell L. E. 76982
Brückner J. 75491
Brummet B. D. 75298
Brun E. 74079
Brunner O. 73985
Brushwell W. 76433
Brychta M. 75501
Brzakovic P. 75794
Buchanan J. G. 75089
Buchdahl H. A. 74097
Buchdahl R. 75137
Büchi G. 74826, 75041
Buchner S. 75776
Buck C. E. 74977
Buckaloo G. W. 74323
Buckel R. 76960
Buckley H. E. 74274
Buckup H. 77095
Budzynski S. 76865
Bueche A. M. 75151
Bueche F. 74299
Bujanov A. F. 74055 К
Bukhari M. S. 75521
Bullock K. 76185
Bünger J. 75286
Bunsen H. 74642
Buntin G. A. 75592 П
Bunton C. A. 74774, 74789
Burhop E. H. S. 74072
Burka E. 76980
Burkhart B. A. 76623, 76634
Burnett B. B. 75138
Burns D. M. 74167
Burow F. 75235
Burt P. 75581
Burton J. D. 74741
Burwasser H. 74424, 74459
Bury G. 75857
Bury S. 76817
Buser W. 74407
Bush J. C. 75829 П
Butler J. R. 75507 П
Butterworth B. 75751
Buu-Hoi N. P. 74909
Bye T. S. 74977

C

Cabannes F. 74115
Cable L. G. 77065
Cairns R. C. 77016
Calderbank A. 75078
Calistru E. 76524
Calvert R. 75462
Calvez J. 74717
Calvin M. 74461
Campbell D. S. 74237
Campbell J. A. 74186
Canal F. 75368
Canonica L. 74804 К
Capdecomme L. 74723
Cape A. T. 76965 П
Capron N. 74908
Capron P. C. 74081
Careri G. 74307
Carini L. 75706
Carius C. 76915
Carlin A. F. 76735
Carlson A. E. 75621
Carlsson O. 75748
Carmen Sanchez-Calvo M. 74687
Carminatti H. 74082
Carosella M. C. 75643 П
Carpenter D. K. 75135
Carré M. 77116
Carvallo 76788
Case L. C. 75927
Casella J. 74833
Casler J. R. 77043 П
Cassy F. 75305
Castiglioni A. 65391
Castle B. J. 74292
Cates D. M. 75147
Cathala M. E. J. 75519 П
Cats M. 76648
Cavalca L. 74191
Cavina G. 76180
Ceintrey N. 75788
Čeleda J. 73952
Cellan-Jones G. 75893
Celmer W. D. 76223 П
Cerf R. 75097
Cernia E. 75401
Cernuda R. J. 77100
Cerutti G. 76802
Červenka R. 75266
Cesarotti V. 76173 П
Chabrier P. 74964
Chackraburthy D. M. 74192
Chadenson M. 74929
Chakrabarty M. M. 76536

Chakraverti I. B. 76594
Chalin C. 74524
Chalmers C. H. 76804
Chalvet O. 74125
Chambard P. 73995
Champagnat M. 75926
Champagne M. 75128
Champetier G. 73983
Chang I. C. L. 76764
Chang S. S. 76544
Chapman R. A. 74087
Charles V. 74092
Charlesby A. 75177
Charlesworth E. H. 74924
Charlett S. M. 76793
Charrin V. 76424
Charvát V. 75874
Chassain Y. 74668
Chateau H. 74622
Chatelet M. 74630
Chatterjee B. 74510
Chechot V. L. 75994 П
Chédin J. 75183
Cheka J. S. 75411
Chemla M. 74219
Chen W. T. 74377
Cherry R. H. 77090 П
Chessick J. J. 74571
Chester A. E. 75648 П, 75834 П.
Chester G. V. 74333
Cheutin A. 75007, 75008
Cheymol J. 74964
Chiba S. 74372
Chin D. M. 74469
Chinai S. N. 75121
Chinard F. P. 74040
Chiranjeebi A. 75297
Chitale A. G. 74576
Choe S. 75164
Chomse H. 74228
Chopin J. 74927
Choudhury P. K. 75131
Christensen B. E. 74859
Christensen H. M. 76218 П
Christian J. E. 76189
Christiansen J. A. 74406
Ciampa G. 75123
Ciferri A. 75117
Cífka J. 75225
Ciogolea G. 75271
Čizek E. P. 76339
Clapp L. B. 74776
Clar K. 75999 П
Clark H. A. 76391 П
Clark L. C. 74901
Clark L. J. 75287
Clark Lewis J. W. 74753
Clarke A. B. 75916 П
Clarke R. G. 76897 П
Claver G. C. 75137
Clément G. 75034
Clemo G. R. 74922
Clerc F. P. 75899
Cleveland F. F. 74152
Cochran W. 74169
Codell M. 75352
Coe B. 76361
Coekelbergs R. 74325
Coggeshall N. D. 74145
Coghi L. 74191
Cohen H. 76141
Cohen S. G. 74077
Cohn D. V. 74323
Coins R. R. 75976 П
Colaitis D. 74649
Cole R. H. 74300
Coleman B. D. 74421
Coleman E. H. 76317
Coleman J. G. 75340
Collins F. C. 74361
Collinson E. 74795
Collongues R. 76906
Colomb P. 76945
Colombo M. 75003
Combey E. A. 75513
Comyns A. E. 74774
Condon F. E. 74038, 74049
Conforto G. 75633 П
Connaly R. E. 75478
Consbruch U. 76838
Conway J. G. 74112
Cook W. J. 75645 П
Cooke A. H. 74248
Cooke T. F. 76463 П
Cooper D. H. D'O. 76301 П
Cooper F. C. 74965
Coover H. W. 76027 П
Cope A. C. 74923
Copeland C. S. 74304
Copeland J. M. 76761
Coppenet M. 74717
Corban A. A. 76613
Corbière M. 76122
Cordet A. 76935
Cordier P. 74869
Corey E. J. 75076
Cornelius J. A. 75462
Cornes J. J. S. 75561
Cortelyou E. 74032
Cortelyou W. P. 74032
Corwin A. H. 74780
Cory F. H. M. 76611
Costa C. 76190
Cottin M. 74465
Coulter W. G. 75710
Courtney R. P. 76356
Cover R. 76855 П
Covington A. K. 74507
Cowee M. 76336
Crabbé P. 74867
Craig D. P. 74164
Cram D. J. 74758
Cravener E. 75827
Crawford J. W. C. 76374 П
Crick F. H. C. 74197
Croatto U. 74350
Cronin L. J. 75739
Crossett J. W. 76904
Cüer P. 74473
Cullen M. W. A. 74058 К
Culpepper C. W. 76775
Culver R. V. 74349
Cumming W. M. 73986
Cummings R. W. 74925
Cunningham B. B. 74112
Curchod J. 74646
Curnock D. 76582
Curran S. C. 75447
Čuta F. 75226
Cutler W. J. 75951
Cutting C. L. 75461
Cuttitta F. 75894, 75895
Cyriax B. 76415
Czernotzky A. 75553 П

D

Dal Cin C. 76673 К
Dale A. J. 75760, 75761
Dallies G. 74605
Dalrymple J. R. 76856 П
Daniels J. 75544 П
Daniels M. 74468
Daniels T. C. 74958
Dannenberg E. M. 76283
Danner H. R. 74199
Dannhauser W. 74300
Danulat F. 75509 П
Danz W. 75510 П
Dapkevičius A. 75430
Darby K. 75608
D'Athéne J. 76269
Daudel P. 75007, 75008
Daumas M. 74052 К
Dautreppe D. 74158
Davidson A. W. 74525—74527
Davies M. 74490
Davies R. V. 75289
Davis C. W. 75552 П
Davis J. A. 74501
Davis J. G. 76642
Davis J. W. 76512
Dawson J. M. 74292
Dazzi J. 76396 П
Dean L. E. 77000
De Angelis R. 75961
De Bell J. M. 76353
Dębicka K. 76261
Debot F. 74495, 74496
Deckert W. 75348
De Clerck J. 74031
Dederko B. 73961
Dedic G. 76639
Dedonder R. 76610
DeFord D. D. 74041
DeGruy I. V. 76150
Delaplaine J. W. 77051 П 77052 П
Del Bufalo L. 74806 К
Delcroix J. L. 74209
Delépine M. 73999
Delzenne G. 75178
Demagistri A. 75194
Demaree K. 76775
Demichowicz J. 74330
Dempster A. N. 76465 П
Dempster C. J. 76713
Denney D. B. 74912
Derbyshiro A. N. 74572
Deribéré M. 76427
D'Ersu P. 76759
DeSorbo W. 74337
Dessy R. E. 74783
Determann H. 76913
Deutsch S. 74683
Dew J. E. 75507 П
Dewey B. T. 74257
Dewey D. H. 76760
Dézsi Z. 77107
Dialer K. 75116
Diamond J. J. 75268
Dickinson J. E. 74050
Diedering P. 76624
Diehl H. 75267
Dierichs A. 77028
Dierk E. A. 74566
Dietl B. 76749
Dietrich R. 76828
Dietrich W. 76459 П
Dietzel A. 75757
Dirscherl W. 74865
Diveley W. R. 75589 П 75590 П
Dixit K. R. 74432
Djerassi C. 75053
Doak G. O. 74983, 74984
Dobbert E. 74383
Dobiaš B. 74606
Dobreanu M. 75560
Dobry A. 75132
Dodson R. W. 74401
Doehler H. 75828 П
Dolby R. M. 76803
Dole M. 74685
Dolique R. 74497
Dollinger A. 76852 П
Domenicali B. 75603
Donnet J. B. 74596
Donohue D. A. 77006
Doorn C. Z. 74225
Dorain P. 74120
Dörner H. 76719
Doser A. 76169 П
Dostal F. 76617
Dostál V. 76989
Douglas B. E. 74039
Douglass C. D. 75011
Douslin D. R. 75533 П
Downing C. 76024 П
Drechsler M. 74103
Dresselhaus G. 74238
Drew R. D. 76922, 76923
Drewes G. W. J. 74252
Dreyfus B. 74158
Drickamer H. G. 75125
Drimuş I. 76539
Droz A. 77040 П
Drucker A. 75189
Druckrey H. 76838
Drukker A. 74945
Dubois Prevost R. E. L. 76859 П
Duch E. 75107
Ducher S. 74848
Duckworth H. 75247
Duculot C. 74149, 74150
Dudley C. F. 76891 П
Duffus R. J. 74248
Duhamel J. 74493
Dulou R. 75034
Dunker C. F. 76821
Dunlop A. K. 75533
Dunoyer J. M. 74603
Dupont G. 75034
Dupre E. F. 75403
Durant W. S. 74355
Duranté M. 74622
Dušinský G. 76179
Dutton H. J. 76552
Duval C. 74619
Duvall G. E. 74334
Duveen D. I. 73958
Dvořák J. 75470
Dworkin A. S. 74306
Dwornik E. 74690
Dye J. L. 74351
Dyer E. 75394
Dyr J. 76669 К
Dyrssen D. 75223
Dyrssen M. 75223

E

Eackhout R. G. 76665
Eastes J. W. 76463 П
Eberhagen A. 74104
Eberson L. 74979
Ebert 77093
Ebert R. E. 77076
Ecabert R. 77070
Echterhoff H. 75908
Eckardt D. 74139
Eckelmann A. 76400 П
Eckoldt H. 74861
Economos G. 75741
Edelmann K. 75112
Edgcombe L. J. 75870
Edgell W. 75002
Edwards J. O. 74399, 75334
Eggert J. 74475
Ehlers F. A. 75552 П, 76404 П, 76405 П
Ehrenreich W. J. 75253
Ehrenstein E. 76191
Ehrhart G. 76204 П
Eichborn J. L. 74611
Eichenberger W. 75091
Eichhorn H. 76605 Д
Eichstaedt A. 75554 П
Eickhof C. 76560
Eidinoff M. L. 75001
Eifert R. L. 75018 Д
Eigen M. 74484
Eilmann H. 76818
Eirich F. R. 75195
Elias H. G. 75116
Ellefsen Ø. 76523
Elleman A. J. 76963 П
Ellenbogen E. 75214
Ellingboe J. L. 75267
Elliott J. H. 75130
Ellis R. G. 75552 П
Ellis W. P. 75339
Ellison A. H. 74560
Ellsworth A. C. 75585 П
Elsken R. H. 75252
Elving P. J. 74542
Emara S. H. 74275
Emery A. H. 75125
Engelke B. 74566
England J. L. 74377
Enslin P. R. 75079
Ensslin H. 76030 П
Eppstein S. H. 76217 П
Ercoli R. 74450
Erdös E. 74452
Erichsen L. 74383
Erickson J. G. 74838
Erickson P. W. 76392 П
Erkama J. 75584
Erlenmeyer H. 75233
Eschenmoser A. 75041
Esey H. M. 77011
Eskew J. E. 77065
Esser F. 76323

Etherington L. D. 77041 П
Etienne A. 74913
Etienne A. 75839 П
Eusepi A. 75572 П
Evans B. S. 76687
Evans F. J. 74977
Evans U R. 74429
Eveleigh J. W. 77061
Ewing J. 76139
Ewles J. 74227
Extermann R. 74117
Eyring H. 74123, 75119

F

Fabrizi G. 74957
Fairbank W. M. 74243
Fairbanks R. H. 75419
Falkenhagen H. 74008
Fallard R. 74935
Farbar L. 76641
Faschalek J. 75549 П
Fathi Sultan Ahmed Sultan 75459
Faugeras P. 74617
Faust R. A. 75332
Fearnley L. G. 76952
Fejes P. 75962
Felix K. 73984
Fenech G. 74897
Fenton F. 76846 К
Ferguson J. 73964
Ferrari A. 74191
Ferrato C. 75387
Ferrero P. 76007 П
Ferrero P. 75867
Ferry J. D. 75148
Fetterly L. C. 75982 П
Feuersenger M. 76447
Fibel L. R. 74028
Fiekers B. A. 74046
Fields M. D. 76821
Fierens P. J. C. 74767, 74778
Fieser L. F. 75045
Filipescu M. 74725
Finch C. A. 76181
Finch C. K. 74166 Д
Fink K. 75013
Fink R. M. 75013
Finnegan E. J. 76795
Fisch A. 74074
Fischer E. 74932
Fischer H. 75579
Fischer R. B. 75251
Fischer. W. 76429, 76944
Fischer W. A. 74184
Fischer-Bobstein C. H. 76528
Fischmeister H. F. 74222
Fischmeister V. 75489
Fish W. A. 75405
Fishbein L. 74768, 74769
Fisher C. H. 76020 П
Fishlock D. J. 75602
Fiskaa O. M. 75811
Flaig W. 76481
Flamme L. R. 76007 П
Flanzy M. 76782
Flaschka H. 75224
Flengas S. N. 74547
Flom D. G. 75154
Flood H. 76958
Elory P. J. 75096
Flowers L. C. 77011
Fodor J. 74414
Foex M. 75767
Foley G. M. 77090 П
Folman M. 74558
Folt V. L. 76280
Fontana M. G. 76912
Forsblad I. 75485
Fort C. A. 76679 П
Foster D. 75751
Foster M. D. 74688
Foster R. 74751
Foulon A. 76425, 76945
Fourez M. 76007 П
Fournier M. 76368 К
Fourt L. 76112
Fox H. H. 76051 П
Fox M. R. 76129
Fraenz I. 74082
Franc J. 75384
Franck H. G. 75889, 75945
Frank H. P. 75131, 75195
Frank-Kamenetškiĭ D. A. 74451
Franklin N. L. 77022
Franzen W. 75448
Fraser R. D. B. 75141
Frazer B. C. 74199
Freed S. 74138
Freedman L. 74983, 74984
Freeman H. G. 77046 П
Freeman J. P. 74915
Freitag C. 75263
French C. M. 74162
Fresenius W. 74006
Freudenberg K. 74755, 74932
Frey H. 76635
Friedman H. L. 74945
Friedman R. 76412 П
Friedmann H. 74384
Friedrich K. 74889
Frilette V. J. 74590
Frimak W. 74212
Frisch H. L. 75105
Friße E. R. 76115
Frish F. 76095 П
Fritz R. J. 77041 П
Fritzson P. 75012
Fuchs O. 74825
Fuchs O. 75110
Fuchs P. E. 74860
Fujimori S. 76684 П
Fujinaga T. 75236
Fuller G. W. 75118
Funke A. 76094 П
Fuoss R. M. 74421, 75120, 75129

G

Gabler R. 76521
Gaca W. 75789
Gaegauf H. 75460
Gager R. 76229 П
Gaimster K. 76201 П
Găină G. 76752
Gaind K. N. 76192
Gál T. 73952
Galy P. 77097
Galzy P. 76661
Gami D. C. 76982
Garbatski V. 74558
Garber M. 74251, 74252
Garcia Garcia M. 76608
García Pérez J. 77103
Garcillan A. 76780
Gardent J. 74952
Gardner H. J. 74397
Gárdos G. 75962
Garvin D. 74388
Gaskin A. J. 75791
Gäumann T. 74485
Guthier P. 75901
Gautschi F. 75058
Géher F. 77099
Geiseler G. 74861
Geller S. 74183, 74193
Gelmroth W. 75781
Gemant A. 74589
Gemmill A. V. 76657
Geneux E. 74117
Genner W. V. 76969 П
Gensler W. J. 74832, 74833
Gent A. N. 75142
George P. D. 77120
Gerecs A. 74788
Gerhard H. 74272
Gerlach L. 75736
Germagnoli E. 74080
Gerritsen H. J. 74251, 74252
Ghatge N. D. 74922
Gher R. 74988
Ghose T. K. 75883
Ghosh B. N. 74597
Gibb C. F. 76280
Gibson D. L. 76792
Giesinger A. 74924
Gilbert G. F. 76436
Gilbert H. N. 75535 П
Gilchrist A. E. 76379 П
Gilde D. 74179
Gilkey J. W. 76047 П
Gill B. S. 75708
Gillis R. G. 74044
Gilly L. J. 74081
Gilman H. 74975
Gilvarry J. J. 74096
GiovanniniE. 75257
Girtanner V. 76292
Gisler H. J. 75498
Giuleiano R. 74855
Glasner A. 75284
Glemser O. 74640
Glenat R. 74449
Gnant J. 76518 П
Goalwin D. S. 75922
Goerner H. 76195
Goethel H. 75999 П
Goidea D. 77026
Goldberg G. M. 74976, 74977
Goldberg P. 75120
Goldblith S. A. 76686
Golden J. 75293
Goldman E. 75830 П
Goldsmid H. J. 74223
Goldsmith J. R. 74703
Goldstein B. 74912
Goldstein M. 74295
Goldstein P. 76125
Gombás R. 74098
Gomez Herrera C. 76766
Gompper R. 76028 П
Goodenough J. B. 74254
Gooding C. M. 76554
Goodman I. 75179
Goodman P. 75155
Goodman R. R. 74235
Goodspeed N. C. 74671
Goodwin W. J. 76311
Gopal R. 74362
Gopichand T. 74356
Gorbach G. 76639
Gordon A. F. 76046 П
Gordon R. R. 74283
Gordon W. L. 75432
Gordy W. 74243
Gorfinkle W. I. 76750
Gorodetzky S. 74086
Götzberger A. 74273
Goubeau J. 74973
Goulcher R. W. 77022
Gould I. A. 76807
Goupil R. 74680
Gow A. S. 74419
Gowan J. E. 74930
Gowenlock B. G. 74752
Gozalvez F. 76780
Grabos W. 75701
Graf D. L. 74703
Graf G. C. 76795
Graham J. 74175
Graham J. 74774
Graham P. J. 76059 П
Grakauskas V. A. 74968
Granata A. 77098
Grandchamp-Chaudun A. 74413
Grandy J. 76185
Gray A. N. 75639 П
Gray D. 75612
Grayson R. A. 76328, 76340
Greenbaum F. R. 76832
Green J. H. S. 73976
Green L. C. 74116
Green M. E. 76731
Green T. H. 75973 П
Greene C. H. 75678
Greenwood H. H. 74128
Greer F. 74903
Gregor H. P. 74585
Grégor V. 76669 К
Cregory D. H. 75884
Gresham W. F. 76010 П, 76381 П
Greth A. 76415
Greune H. 76017 П
Grey F. J. 75850
Gribbins M. F. 76398 П
Griegee R. 74933
Grießbach R. 74591
Griffel F. 74973
Griffin A. E. 75847
Griffiths G. M. 74085
Griffiths V. S. 75462
Grillot E. 74234
Grillot M. 74234
Grimes D. M. 74262
Grinsfelder H. 76361
Gripenberg S. 75210
Grison E. 74617
Grob C. 76055 П
Gronowitz S. 74934
Gross E. B. 74706
Groß P. 74384
Grosskorf K. 76044 П
Groszýnska J. 74054 К
Grote H. W. 75979 П
Grotelüschen K. 76712
Grotheer M. 76914
Grovenstein E. 74782
Grubner O. 75470
Gruen D. M. 74112
Grund A. 74628
Grundy W. E. 76193
Grüner M. 75789
Gruver R. M. 75682
Grzegorzewski W. 75809
Gualandi C. 75294
Guarino J. R. 77047 П
Guében G. 74076
Guérin H. 75902
Guggenheim E. A. 74488
Guillet J. E. 75162
Gullikson C. W. 74153
Gunn R. 74610
Gunning H. E. 74458
Günthard H. H. 74485
Günzel C. 76197
Gupta S. L. 74586
Gupta S. R. 75081
Gurney G. T. 77046 П
Guruswamy S. 75880
Gustafsson C. 76480
Gut M. 75028
Gutgesell O. 76723
Gutmann A. 76569 П
Guyomard F. 75950
Gyani B. P. 75300
Gyulai Z. 74229
Gzzymek J. 75784

H

Haack E. 76021 П
Haar K. T. 75299
Habeshaw J. 76012 П
Haeffner E. 74315
Haensel V. 75979 П
Hagerman D. B. 75332
Hagge W. 74010
Hahn H. 75235
Hahn J. W. V. 74559
Hahn O. 73971
Haigh J. T. 76853 П
Hajós Z. 74414
Haken H. 74203
Hall G. R. 74322
Hall N. 75600, 75620, 75623, 75626
Hall R. D. 76629
Halleux A. 74778
Halmi G. 76314
Halonen E. A. 74772
Halpap P. 75492
Halsall T. G. 75044
Haltmeier A. 75542 П
Hamamura Y. 75393
Hamann K. 76415
Hamann O. 76824
Hamdorf C. J. 74349
Hamermesh C. 74814 Д

Hamilton M. J. 74585
Hamlin K. E. 76085 П
Hamm G. G. H. 75570 П
Hammar C. G. B. 76896 П
Hammer A. J. 75657
Hamprecht G. 76042 П
Hancock W. 45762
Hand D. B. 76781
Hannerz K. 74466
Hanson H. L. 76734
Harbron J. D. 76950
Harder M. J. 76728
Hardy E. 76029 П
Hardy W. B. 76104 П
Harlow G. A. 75211
Harlow M. V. 74087
Harper W. J. 76807
Harrel C. G. 76853 П
Harris A. S. 75010
Harris G. 76619
Harris G. 76629
Harris M. M. 74756
Harris P. H. 75793
Harris R. H. 76708
Harris W. F. 74667
Harrison D. 74162
Harrison G. B. 76246 П
Harrison J. 74371
Harrup L. D. 76379 П
Hartman L. 76546
Hartong B. D. 76625
Hartwein C. E. 75690
Hasler M. F. 75429
Hass H. B. 76574
Hasselder W. 75570 П
Haszeldine R. N. 74762, 74993
Hatak J. 75755
Hatch T. 77126
Hatem S. 74601
Hatlapa 77111
Hatt H. H. 74841
Hatta H. 74937
Haubein A. H. 75591 П
Hauptschein M. 74999
Hauser C. R. 74786, 74887
Hauser O. 74240
Haven A. C. 74982
Havíř J. 76172
Havis L. 76775
Hawthorne M. F. 74771
Hayakawa S. 74073
Hayes B. A. J. 76933
Hazard R. 74964
Healey F. H. 74571
Hearon W. M. 74939
Hebermehl R. 76418
Hecht F. 75292
Hecker A. C. 76403 П
Heerdt R. 76021 П
Hegedüs T. 73954
Heide F. 74736
Heiden K. 75859
Heidingsfelder M. 76446
Heikens D. 75136
Heikens D. 75173
Heine H. W. 74856
Heinrich B. J. 75374
Heinrich D. O. 76991
Heinrichs P. 76776
Heins A. 74876
Heintze K. 76773
Helbig P. 77042 П
Helbig W. A. 75628
Hellwege K. H. 75149
Helm J. 75501
Henderson R. B. 75013
Hendrickson R. C. 76379 П
Henglein A. 75176
Hengst M. 76715
Henn R. W. 76236
Henry R. P. 77104
Henry W. G. 74249
Hensel J. 76083 П
Henshaw D. G. 74297
Hentola Y. 76502
Hentrich W. 76382 П
Hepner G. 74111
Herber R. H. 74416, 74583
Herbert W. 75509 П
Herberts K. 76415
Herbstein F. H. 74194
Hercock R. J. 46246 П
Hercules Powder Co. 76970
Herman R. 74110
Herman P. 74680
Hermann H. 74566
Hermanowicz W. 75346
Hermans P. H. 75136
Herold W. 75184
Herout V. 75042
Herre F. 74280
Hertog W. 74896
Hertwig W. R. 75935
Hervier B. 74622
Herz W. 74951
Herzberg G. 74106
Herzka A. 76455
Hessler W. 75953
Heubel J. 74623
Heusner A. 75060
Heyndryckx P. 75303
Heyns K. 74876
Hibbert H. W. 76435
Hickey F. C. 75405
Hickson W. 76611
Higgins T. H. S. 74347
Higgins W. T. 76354
Highet H. C. 77021
Hilburg W. 76809
Hildreth A. C. 75578
Hilfer H. 76271
Hill W. L. 75326
Hilsenrath J. 74296
Hiltmann R. 76220 П
Hinder M. 75039, 75040
Hintzmann K. 76169 П
Hirao I. 74937
Hirase S. 75029
Hirota N. 76252
Hirota S. 75437
Hirschel M. I. 74944
Hirsekorn F. S. 75585 П
Hirsjärvi P. 74151
Hlynka I. 76713
Hobbs M. E. 75408
Hobson R. B. 75948
Hodge N. 74348
Hodgkin D. C. 74196
Hodkinson W. 75888
Hoerger E. 74746
Hoerni J. A. 74174
Hoffberg R. V. 75933
Hoffman K. 76990
Hoffman W. M. 75326
Hoffmann A. 74184
Hoffmann H. 75942
Hoffmann W. 74228
Hofreiter B. T. 75386
Hogaboom G. B. 75623, 76959
Hogan J. T. 75494
Högl O. 76833
Höhn R. 75019 Д
Holinka M. 75638
Holland R. S. 74156
Holleck L. 74139
Hollingsworth C. A. 74783
Hollingsworth C. A. 75551 П
Hollweg R. M. 75298
Holman L. E. 77069
Holmboe C. F. 73967
Holmes H. A. 75649 П
Holowchak J. 75410
Holroyd R. 74026
Holtorp J. 77092
Holtzberg F. 74620
Homeyer P. G. 76735
Honold E. 76108 П
Hoogland J. G. 75615
Hooker D. T. 75309
Hopkins R. P. 76361
Hoppe A. 75996 П
Höppler F. 76597
Hopton G. U. 74024
Horne S. E. 76280
Horner R. G. 76246 П
Hornyak F. M. 74757, 74811 Д
Horst W. P. 76520 П
Horswill C. E. 75087
Horton G. K. 74335
Horton W. S. 74654
Horváth M. 77107
Horwitz J. P. 74968
Hosemann R. 75101
Hosking K. F. G. 74689
Hošpes B. 76844
Hoste J. 75273
Hotta H. 74555
Hougen J. O. 75529
Houghton G. 75486
House H. O. 74881
Houtermans F. G. 74683
Howacki W. 74189
Howe L. S. 75994 П
Howell D. D. 76423
Howell O. R. 73990
Howorth R. M., 76112
Howson L. R. 75846
Hoxton L. G. 75456
Hsu C. T. 74632
Hubbard J. R. 76462 П
Hubbell H. H. 75411
Huber H. 76721
Huber K. 76198 Д
Huber M. L. 76028 П
Hubmann O. 75509 П
Huck R. M. 76334, 76378
Hückel E. 74483
Hudis J. 74401
Hudson E. J. 76622
Hudson J. C. 76928
Huff R. M. 75925
Hugel M. F. 75007
Huggart R. L. 76778
Hughes H. 76363
Hughes R. E. 75170, 77063
Hughes R. H. 74145
Hughes T. G. 75923
Hügi T. 74189
Huisgen R. 74904
Hulet E. K. 74084
Hull R. O. 75624
Huls R. 74991
Hulubei H. 74005
Humblet J. 74678
Humenik M. 75746
Hummel F. A. 75744
Humphreys D. D. 76053 П
Humphries A. R. 74365
Hunt F. E. 76731
Hunter B. A. 76293 П
Hunter L. P. 76448
Hunter M. J. 76891 П
Hunter R. M. 75536 П
Huntress E. H. 74939
Hurka W. 76643
Hurst D. G. 74297
Hurwitz J. K. 75241
Husemann E. 74053 К
Hussein Aref 76786
Huston J. L. 74416
Hutchison C. A. 74120
Hüter L. 75538, 76004 П
Huttenlocher H. 74189
Huvers P. C. 75317
Huyskens P. 75458
Hyde J. F. 77132 П

I

Ibl U. 74513
Ibrahim Sayed Shafie 75459
Iffland D. C. 74836
Ikeda T. 75059
Iler R. K. 76788 П
Ilschner B. 74338
Imelik B. 74569
Imoto M. 75164, 75166, 75167
Indest H. 76079 П
Ingham J. D. 74775, 74858
Inglis D. R. 74075
Ingols R. S. 75854
Inhoffen H. H. 75069
Inokuchi H. 74242
Intonti R. 75240
Ionescu I. 76539
Ionescu O. 75169
Ionescu S. 75390
Iqbal Ahmad 76171
Irvine J. W. 74583
Irvine L. 76602
Irvine R. L. 77038 П
Iselin B. M. 75054
Isemura T. 74555
Ishii A. 75795
Ishimori T. 74658
Isler O. 76014 П
Israel Y. 74724
Issa I. M. 75333
Issa R. M. 75335
Ito M. 74954
Iutlandov I. A. 74318
Ivancic R. E. 76975 П
Ivanovzky L. 76268
Ivey E. H. 77051 П
Iya K. K. 76790
Iyengar M. K. K. 76790
Iyer S. S. 76183
Izquierdo Tamayo A. 76766

J

Jackson D. S. 74137
Jacobi H. R. 76342
Jacobs G. 74208
Jacobs M. B. 76265
Jacobs S. L. 75190
Jacobson C. R. 74967
Jacques J. 73977, 73978
Jadhav G. V. 74888
Jadot J. 74892
Jahn S. 77072
Jambrešič I. 74846
Jame G. 76496
James A. T. 74580, 74581
James D. M. 76449
James E. M. 76541
Jamison R. M. 75520 П
Jander G. 74486
Janicki J. 76817
Janicki M. A. 76812
Janke W. 77003
Jansen L. 74292
Janz G. J. 74341
Jaski C. J. 75615
Jason A. C. 75461
Jaton 76788
Jayashankar S. R. 76790
Jean M. 75323
Jeanloz R. W. 75028
Jęczalik A. 75341
Jefferson C. F. 74262
Jefferson R. N. 75577
Jeffries S. F. 76233
Jeger O. 75056—75058
Jellinek G. 74177
Jemeljanov D. S. 75909
Jenckel E. 75175
Jenkins F. A. 75423
Jensen E. V. 74830
Jensovský L. 75463 П
Jessup R. S. 75455
Jeżowska-Trzebiatowska R. 74666
Jigarjian H. 75221
Jílek A. 76172
Jilek J. O. 75046
Jochmann F. 75683
Johannsen A. 75510 П
Johansson E. 75223
Johansson F. C. E. 77035 П
Johary N. S. 74863, 74864
Johnson A. M. 76506
Johnson A. N. 76074 П
Johnson A. W. 75078
Johnson H. T. 76659
Johnson J. A. 75761
Johnson P. 75127
Johnson R. 76367

Johnson R. A. 74042, 74363
Johnstone N. B. B. 74498
Johnstone R. A. W. 74785
Jolais A. 75327
Joliivet E. 75327
Jones A. L. 77037 п
Jones J. R. 76335
Jones K. K. 76273
Jones L. H. 74147, 74621
Jones P. R. 75763
Jones R. 74001
Jones R. E. 76965 п
Jones R. H. 75791
Jones W. D. 75914 п
Jones W. R. 76131
Jonge A. P. 74896
Jönsson A. 75068
Jørensen C. 75083
Jörg 76495
Jösewicz D. M. 75727
Joshi C. G. 74928
Josien F. A. 74673
Judson S. 74737
Juhl W. G. 76538
Junek H. 74926
Jungk H. 74819 Д
Jungmann G. 75543 п
Jurgeleit W. 76066 п
Jurkowska H. 75566
Justus N. L. 74652

K

Kaczmarek F. 76261
Kadič K. 75364
Kaess F. 75569 п
Kagan M. E. 75632 п
Kagawa I. 75129
Kahr K. 76036 п
Kaifu Y. 74142
Kaiser D. W. 76032 п, 76087 п
Kaiser R. 75149
Kaiser W. J. 76382 п
Kallies K. H. 76153
Kalling M. S. 77035 п
Kallo D. 75962
Kalnais J. 74173
Kalnajs J. 74182
Kaltofen R. 76035 п
Kalvoda R. 75328
Kámen K. 75226
Kameyama N. 74480
Kammermaier H. 74532
Kamper M. J. 74196
Kanehann J. A. 75281
Kannebley G. 74808 Д
Kao G. N. 74852
Kappes W. R. 75833 п
Karimullah 76171
Karl A. 75508 п
Karlik B. 74326
Kasha M. 74141
Kashima J. 75272
Kastha G. S. 74155
Kato M. 75393
Kato S. 74464
Katz D. L. 75946
Katz S. 76499
Kaufman F. 74780
Kaulgud M. R. 76118
Kauman W. G. 76489
Kautsky H. 74635
Kaufmann H. P. 76534, 76553
Kaufmann W. 76426
Kawai T. 75098
Keane J. J. 75139
Kearton C. F. 74025
Kehler H. 75471
Kehren M. 76148
Keith P. C. 75977 п, 75987 п
Keller A. 75140
Keller A. 76949
Keller H. 76819
Keller H. 76932
Keller R. 76949
Kellermann R. 75595
Kelley C. E. 75921
Kelley E. G. 76765
Kellner H. L. 75596
Kellom D. 74817 Д
Kelly F. M. 74119
Kelly R. J. 74902
Kelton S. C. 76322
Kemp J. W. 75429
Kendrick M. C. 76994
Kennaway T. 75886
Kennedy A. J. 74260
Kennedy J. 75289
Kerk G. J. M. 74981
Kern R. 74269
Kern W. 74053 K, 75184
Ketelaar J. A. A. 73968
Keyes F. 75843 п
Khare M. P. 74900
Kharkar D. P. 74624
Kiefer C. 75721
Kiehl J. P. 76280
Killion L. E. 74095
Kimball L. B. 76781
Kimizuka H. 74556
Kimura K. 75164
Kindermann R. 75966
Kindervater F. 74642
King C. V. 74588
King G. 74845
Kingery W. D. 75652, 75724
Kip A. F. 74238
Kirby P. L. 74310
Kirchmeyer F. 76193
Kirkandale G. A. 75759
Kirmaer G. 76505
Kirsch A. 76207 п
Kirsch W. 76944
Kirschbaum E. 77014
Kitahara A. 74599
Kitchin D. W. 76276
Kittel C. 74238
Kittel H. 76417
Kiuru V. 76806
Kivalo P. 74537
Klaassens K. H. 74998
Klages A. 76072 п
Klaiber R. 76644
Klassens H. A. 76899 п
Klaushofer H. 76649
Kleber W. 74278
Klein E. 75403
Klein H. C. 75595
Kleinberg J. 74527, 74528
Kleinert J. 76753
Kleinert T. N. 75113
Klickstein H. S. 73958
Klopper W. J. 76616
Klumb H. 75472
Knessl O. 74492
Kneule F. 75963
Kniebes D. V. 74458
Knobloch E. 75046
Knoll J. E. 75001
Knorr C. A. 74532
Knospe R. H. 74821 Д
Knott E. B. 76244 п
Knotz F. F. 75587 п
Knowless W. S. 76056 п
Knudson G. E. 75275
Ko R. 74618
Kobayashi K. 74267
Koberstein E. 75439
Koch A. 75471
Koch H. 77118
Koch H. J. 74904
Koch J. 76747
Koch K. 76017 п
Koch O. G. 76639
Koczka K. 74807 K
Kodeš L. 77119
Koefoed J. 74405
Koelsch C. F. 74925
Koenig F. 76022 п
Koenig F. J. 74631
Koenig J. H. 75720
Koerner W. E. 74747
Kofod H. 75083
Kohn M. 73981
Koizumi M. 74142
Kolbach P. 76621, 76630
Kolbeson R. A. 75409
Kolchin E. K. 74116
Kollonitsch J. 74825
Kołos W. 74129
Komatsu M. 76555
Komoda T. 74200
Kopjew A. A. 76145
Koppe R. K. 75336
Korbová M. 75266
Koref A. 75196 Д
Korkisch J. 75292
Kornblum N. 74836
Kornblum R. A. 74768, 74769
Kosolapoff G. M. 74380
Kosta L. 75273
Koštiř J. V. 74920
Koszynska J. 76508
Kotake H. 74931
Kothary N. C. 74262
Kottász J. 76666
Kotter L. 76816
Kovář J. 76996
Kowol E. W. 75428
Koyama R. 75109
Kraffczyk K. 74486
Krafft G. 74483
Kraft H. P. 75055
Krahirus 75601
Kramer B. 76134
Kratky O. 74168
Kratky O. 75099, 75100
Kraus K. A. 74494
Krause A. 76310
Kraushaar J. J. 74079
Krauss W. 76065 п
Kreidl N. J. 75681
Kreisel K. 76154
Krekeler H. 75636 п
Kretchmur G. 77039 п
Kretzschmar H. 75545 п
Krevelen D. W. 75869, 75875
Kriege O. H. 75306
Kriegsmann H. 75413
Krigbaum W. R. 75135
Krijgsman A. 77031
Krinov E. 74682
Kristensen J. 74869
Kritchevsky D. 75001
Kröger H. 76019 п
Krohe W. 76248
Kroll N. M. 74100
Kroos W. 76916
Kruh R. 74302
Krzikalla H. 76080 п, 76207 п
Kselik G. 76359
Kubal J. 76234
Kubec Z. 75338
Küchler L. 75107
Kuczyński W. 75805
Kuhn I. 74997
Kuhn N. 76110
Kuhn R. 76040 п
Kühnhauss G. 76069 п
Kuhr E. 76295 п
Kuivila H. G. 74418
Kukolew G. W. 75727
Kulakow R. 75695
Kulčar J. 75931
Kulkarui A. B. 74928
Kummerow F. A. 76544, 76805
Kunsman C. H. 76763
Kunz F. L. G. 76682 п
Kuphal K. 75149
Küppers-Sonnenberg G. A. 76653
Kure F. 75703
Kuster W. 76100 п
Kutscher U. 76658
Kuttelvašer Z. 76669 K
Kyburz E. 75057

L

Laamanen A. 75584
Labino D. 75825 п
Lacey W. N. 74353
Lacombe R. 74497
Lacourt A. 75303
Lad R. A. 74211
Laferriere A. L. 75334
Lambe C. M. 75780
Lamberton J. A. 74841
Lamouria L. H. 75932
Lancelot 76788
Landerl H. P. 76135
Landesman H. 75446
Landqvist N. 74408
Landsberg G. 75249
Lane G. A. 74685
Lang W. R. 76089
Langenbeck W. 74800 K
Langer A. 75467
Länger R. 76733
Langford K. E. 75613
Langhammer G. 75124
Langlois G. E. 75984 п
Langseth A. 74154
Lanneluc H. 75555
La Piana F. G. 76157 п
Lardera M. R. 75401
Laskowski K. 76801
Laspe C. G. 77057
Latta R. 77069
Lattig R. M. 75528
Lauda H. 74326
Lauer F. J. 75380
Laughlin B. D. 74527
Laulan J. 74493
Lauren S. 76444
Lautard J. 75335
Lautsch W. 74462
Laverdisse E. 75831 п
Lawrence B. S. 76986
Lawrence F. I. L. 75998 п
Leach S. 75071
Leb A. 76229 п
Le Berre A. 74913
Le Blanc H. 74455 Д
Leboeuf M. B. 75478
Ledingham G. A. 75496
Ledrut J. H. T. 76226 п
Lee E. H. 75150
Lee H. 76318
Lee L. L. 74075
Lees B. 76918
Lefort M. 74465
Legrip R. G. 75768
Lehmann A. 76422
Lehmann F. 76464 п
Leidenfrost W. 75457
Leigh H. M. 76217 п
Leisegang E. C. 74347
Leistner W. E. 76403 п
LeMaire G. W. 75941
Lemieux E. J. 77024
Lemmerzahl J. 76698
Lemmon R. M. 74469
Lenk S. 75707, 75709
Lennartz H. 75734
Lento L. L. 76034 п
Lepp H. 74181
Le Roi D. 76797
Leroy M. 75296
Lesslie T. E. 74939
Levesque P. 75736
Levi L. 74276
Levine R. 74946
Levitt L. S. 74765
Levy B. 74588
Lewicki W. 74060 K
Lewin M. 74674
Lewin S. Z. 75419
Lewis D. G. 76927
Lewis F. A. 76725
Lewis H. L. 75844
Lewis H. W. 74078
Lewis J. 74653
Lewis M. N. 74116
Lewis T. A. 74789
Lewon J. 76573
Liandier 75344
Lidl H. 76229 п
Liebhafsky H. A. 75246
Liebrecht I. 76211 п
Liebrecht J. 76211 п
Liebscher F. 75730
Liepack H. 74103

Lietz J. 74373
Lightfoot W. J. 76372
Lilyquist M. R. 74995, 74996
Lindberg B. 75021, 75023—75027, 75085
Lindemann M. 76627
Lindhe S. 74315
Lindley H. 75071
Lindner A. F. 75539 П
Lindqvist B. 74579
Lineweaver H. 76734
Linge H. 76080 П
Lin Lan-Ying 74291 Д
Lintner K. 74326
Lipovšćak R. 75931
Lippincott E. P. 74340
Lipscomb A. G. 76746
Liquori A. M. 75122
Lister M. W. 74672
Little D. M. 75975 П
Litwiniak F. 77129 К
Llewellyn D. R. 74789
Llewellyn P. M. 74120
Llopis J. 74519
Lober F. 76299 П
Locke D. 75017
Lodding A. 74316
Loeb A. L. 74254
Loesecke H. W. 76845 К
Löffler K. 76400 П
Löhe K. 76166 П
Lohr A. D. 75590 П
Loison R. 75887
Lonappan M. A. 74220
Long C. W. 77124
Loois H. J. 76564 П
Lorenz W. 75586 П
Lorenzen G. 75949
Louis M. 75930
Louw D. F. 75050
Lovelace A. M. 74994, 74995
Löwenberg P. 74745
Löwenfeld R. 76166 П
Lowenheim F. A. 75618
Lowenstein J. 76285
Luca G. 76598
Lucas E. R. 76603
Lüdecke 74012
Luft N. W. 75524
Luijten J. G. A. 74981
Lukeš R. 74938, 74947
Lukens H. C. 76763
Lukman J. C. 76423
Lund G. V. 76522
Lundén A. 74316
Lüthi C. 74407
Luttinger J. M. 74235
LuValle J. E. 74481
Lwowski W. 74755
Lyness W. I. 75404

M

Maas W. 77075
Mačak R. 76302
Mc Aleer H. J. 75598
McAlpin A. W. 76659
McBride D. 76988
McBride W. R. 74379
McCabe C. L. 74352
MacCallum W. A. 76825
McCandless R. F. J. 75001
McCasland G. E. 75087, 75088
McCausland J. W. 75974 П
McConnell H. M. 74161
MacCormack K. E. 74443
McCoy W. H. 74489
McCurdy W. U. 75978 П
McDermott E. E. 76700
McDevit W. F. 75138
MacDiarmid A. G. 74634
Macdonald J. R. 74504
MacDonald S. F. 75078
McDonnell B. 75541 П
McDowell C. A. 74134
McEwen W. E. 74528
Mc Fadden W. E. 75593
McGinnis R. A. 76588
Macgiolla 74930
McGowan J. K. 75791
Mac Gregor R. R. 76369 К 76386 П
Machin J. S. 75715
McHugh J. N. 75756
MacIntire W. H. 75866 П
Mc Intyre G. H. 75716
Mack E. 73992
Mack G. P. 76050 П
McKane R. H. 75917
Mackay J. S. 76033 П
McKay R. J. 76964 П
MacKenzie R. P. 76763
McKie D. 73957
Mackle H. 73959
McLane R. T. 77133 П
McLaren E. H. 74285 Д
McLaughlin R. D. 74112
McLean A. D. 74161
MacLennan G. 74188
McLeod A. M. 76631
McMahan J. R. 76688
McMahon G. J. 74930
McMichael C. E. 76556
Macmillan W. G. 76594
McNeil D. 75010
MacNevin W. M. 75306
McNulty J. S. 74940
McPherson J. 75021
MacRae D. 74503
MacRahn F. 75568 П
McTigue F. H. 76970 П
MacWilliam I. C. 76629
Maczelka L. 76685
Maddock A. G. 74616, 75293
Maeck W. J. 74691
Maezawa M. 76090
Magat M. 75156
Magdoff B. S. 74197
Magnusson K. 76456
Magoon E. F. 74754
Magun S. 74259
Magun S. 74472
Magyar M. 74434
Mahadevan A. P. 74832, 74833
Mahapatra G. 75297
Mahapatra G. N. 75580
Maher J. L. 75991 П
Mains G. H. 76346
Mairs K. H. 76929
Maki T. 76090
Malat M. 75225
Malinowski R. 75800
Malmstrom H. E. 76516
Mandelkern L. 75146
Mangini A. 74781
Manley J. 75007
Mann C. K. 75262
Mann H. B. 76529
Mannella G. G. 75529
Mannhardt H. J. 75073
Manning P. P. 74122
Mannino G. 74678
Manyik R. M. 74786
Maraghini M. 75117
Marchisotto R. 76189
Marcus R. A. 74499
Marek M. 74492
Marguier P. 74596
Mariani A. 76180
Mariani E. 75117
Marill L. 75817
Marion F. 74239
Marion J. B. 74087
Marion M. V. 75468
Marion S. 75631
Markiewicz W. 76147
Marko M. 74799 К
Marot J. 75353
Marriott R. R. 76513
Marsaudou A. 75183
Marschalko B. 75655
Marshall H. B. 76506
Marteau G. 76661
Martell A. E. 75221
Martin H. 74878
Martin R. J. 74145
Martinenghi G. B. 76558
Martin Vargas V. 76697
Marusch H. 75358
Marusic M. 76143
Marvel C. S. 75188
Marx M. 76504
Mary M. 75799
Mason D. F. J. 76201 П
Mason S. F. 74746
Mässing W. 75582
Mast R. C. 74639, 74989
Mastin T. G. 76073 П
Mataga U. 74142
Mathers F. C. 75617
Mathieu M. V 74569
Mathy E. V. 75997 П
Matijevič E. 74595
Matossi F. 74226
Matsumura K. 74954
Matsunaga Y. 74242
Matsuura T. 75032
Maupied A. 75752
Maurer W. 76591
Maurice 76738
Maurin A. J. 75858
May G. 76969 П
Mayer H. W. 76177
Mayer W. 77125
Mayland B. J. 75513
Mayne K. I. 74686
Mayo P. 76263
Mazee W. M. 76564 П
Mazumdar B. K. 75876
Mazurek E. 75764
Mazzanti G. 75157
Mebes K. 76453
Mecco J. M. 76165 П
Mees C. E. K. 74478
Mehl 74016
Meienhofer J. 76114
Meier J. A. 76078 П
Meier K. 76030 П
Meilgaard M. 76636
Meinhardt G. 75953
Meissner W. 77008
Meister A. G. 74152
Meites L. 74538, 75302
Mejer F. 74051 К
Mele A. 75122
Melhuish W. H. 74463
Meller A. 75180
Melnick D. 76554
Mende H. 77023
Mendlik F. 76620
Menger A. 76722
Menon T. C. K. 74102
Mentzer C. 74927, 75077
Menzel E. 74177
Menzel-Kopp C. 74177
Mercier M. 74927
Merinis J. 74319
Merker R. L. 76000 П
Merland R. 75255
Merrill E. W. 77074
Merrill S. H. 74773
Metcalfe L. S. 76943
Metz F. I. 74211
Metzenauer D. 77083
Meuron G. 76840
Meyer F. C. 74747
Meyer-Hartwig E. 75738
Meyerhof W. E. 74079
Meyers C. O. 75991 П
Meyers E. A. 74287 Д
Mezzalira G. 77080
Michalik E. R. 74295
Michalski J. 74948
Michler R. W. 75635 П
Micka J. 76701
Mickus R. R. 76704
Middel V. 75819 П
Middlebrooks B. M. 76693
Miehr W. 75766
Mienes K. 76415
Miettinen J. K. 74792
Mijovič M. V. 75057
Mikeska L. A. 76011 П
Mikke K. 75742
Miles D. 74975
Miller C. D. 76846 К
Miller D. G. 75478
Miller F. J. 74306
Miller F. J. Z. 75541 П
Miller P. S. 73955
Miller R. A. 76982
Miller R. L. 75137
Millikan A. F. 76977 П
Mills J. M. 75445
Mills R. L. 74100
Millson H. E. 76151
Milner P. C. 74116
Milone N. A. 76796
Miron S. 75385
Misra R. 75300
Misra V. S. 74900
Mital H. C. 76192
Mitch F. A. 74978
Mitchell L. C. 75381
Mitchell T. J. 76602
Mitra C. R. 76536
Miyamoto S. 74602
Mizushima Y. 75437
Mocquot 76788
Moenke H. 74736
Moessmer V. 75113
Moffett E. W. 76325, 76336
Mohai B. 74655
Mohler J. B. 75623
Moldenhauer O. 76025 П
Möller K. E. 75016 Д
Molnár L. 75237
Molnárová K. 75237
Molt E. L. 75256
Momigny J. 74135
Mondin C. 75792
Monheim J. 76569 П
Monroy J. 76250 П
Montavon M. 76014 П
Montel G. 74669
Monti M. 75897
Mooradian A. J. 77108
Moore A. 74175
Moore C. G. 75187
Moore M. 75054
Moore M. B. 74750
Moore P. B. 75934
Moore W. A. 75349, 75409
Moos G. H. 77032 П
Morait G. 75271
Moran T. 76700
Morawetz H. 75189
Moreau J. 76907
Moreau R. C. 74907
Moretti G. 74450
Morey G. W. 74377
Morgan J. 76244 П
Morgan E. A. 76652
Morgan L. O. 74652
Morgan P. W. 76307, 76519 П
Morgantini M. 75469
Mori A. 75401
Morin R. D. 74901
Morinaga Y. 74602
Morishita F. S. 75577
Morita H. 75407
Morren H. 76086 П
Morries P. 74582
Morris C. E. 76728
Morris D. F. C. 74206
Morrison G. H. 75250
Morrison J. A. 75150
Morrison J. L. 74559
Morrison T. J. 74498
Morton B. B. 76919
Morton T. H. 76529
Moses D. V. 75917 П
Mossel D. A. A. 76535
Mostetzky H. 75757
Moučka V. 75232
Mounier J. 74605
Moutach M. 75902
Moyer J. C. 76781
Mrozewski Stefan 76757
Muhlrad M. 76985
Mulder M. M. 74116
Mullen W. T. 76407 П
Müller A. 76745

Müller C. 75194
Müller E. W. 75440
Müller G. 74933
Müller R. 74513
Müller R. 76245 п
Müller R. H. 75477
Muller T. 74086
Munch R. H. 74747
Mund W. 75458
Mundy R. J. 76465 п
Muntean E. 76229 п
Murch R. M. 74978
Murin A. N. 74318
Murray G. E. 75640 п
Murray H. C. 76216 п
Murray M. J. 75979 п
Murray R. C. 74737
Mushtag 75521
Musialik M. 75802
Mutaguchi M. 75272
Myers T. C. 74830

N

Nagel K. 74970
Nagy D. E. 76890 п
Nahshol D. 74476
Naismith W. E. F. 75127
Nakai R. 75005
Nakajima T. 74130
Nakanishi S. 74830, 74831
Nakatani H. 74539
Nanavati D. D. 74829
Narcus H. 75629
Näsänen R. 74664
Nash J. P. 76516
Nasipuri D. 74921
Nast R. 74643
Natarajan C. P. 76830
Nath B. 74829
Nathan C. C. 76948
Nation J. H. 76941
Natta G. 75157
Naumann H. 75686
Naumann R. A. 74388
Naves Y. R. 75030
Naylor H. 76113
Naylor M. A. 76381 п
Neale E. 74343
Nedorost M. 75464
Neef R. 75903
Nefedov V. D. 74318
Neipert M. P. 75536 п
Nejman M. B. 75497
Nekarvis W. F. 76982
Nelms A. T. 74099
Nelson C. C. 77043 п
Nelson F. 74494
Nelson H. 76003 п
Nelson K. L. R. 74779
Nelson P. F. 74044
Nelson R. D. 74340
Němec L. 75470
Nersasian A. 74822 Д
Neuhaus A. 74264
Neumann H. 76894
Neville O. K. 75011
Newberg R. G. 77121
Newman M. S. 74773
Newman S. 75135
Newton E. B. 76280
Newton L. W. 76016 п
Nguyen Thien-Chi 75832 п
Nicaud C. 74630
Nichols P. L. 74775, 74858
Nickerson M. H. 76353
Nicolescu I. V. 75169
Nielsen J. R. 74153
Nienburg H. 76013 п
Nies B. W. 75780
Nietsch B. 75363
Nieuwenhuis K. J. 76951
Nievaart M. C. J. 75615
Niewiadomski J. 75784
Niewiarowicz A. 76817
Nightingale D. V. 74880
Nikiel S. 76580
Nikitine S. 74233
Nilsson B. 75576
Nishioka A. 75109
Nishita K. D. 76734
Nissen R. 76718
Nissen W. 74113
Nitzsche S. 76387 п
Njegovan V. 74003, 74004
Noake H. 75437
Noaker L. J. 75946
Nobel D. 74225
Noble C M. 75211
Nobles W. L. 74936
Nodop G. 74373
Noeggerath W. 74339
Noll C. A. 75314
Nomarski G. 75877
Nonaka J. 76555
Nord H. 74400
Norman H. C. 77081
Norris F. H. 75139
Norris K. P. 75422
Norris T. H. 74416
Norrish R. G. W. 75162
North H. C. 75985 п
Northgraves W. W. 77101
Norton J. T. 75745
Norwitz G. 75352
Nothing F. W. 76917
Novak L. 75046
Nowak A. 76592
Nowakowski B. 76584, 76589
Noyes H. A. 76850 п
Nucic A. 74029
Nudelman S. 74226
Nutten A. J. 75331
Nyberg D. D. 74859

O

O'Brien M. C. M. 74248
Obuhov P. F. 75852
Ocelnik J. 75770
O'Cleirigh S. 74930
O'Connel H. E. 75494
O'Connor R. T. 75403
Oehme F. 75466
Oesper R. E. 74015, 74639, 74989
O'Farrell B. R. 74930
Ofer S. 74077
Ohle H. 76065 п
Ohme W. 75898
Ohta U. 74763
Oh-Yama Y. 74477
Okazaki A. 74178
Olah G. 74997
Oleksynowa K. 75565
Olive B. M. 75326
Olive M. J. 76956
Olmer L. Z. 74051 К
Olsen A. L. 75418
Onishi H. 75280
Onstott E. I. 75339
Oosting M. 75282
Opfermann A. C. J. 76084 п
Opp K. 76042 п
Oppenheim I. 74099
Oprea I. 76524
Oprescu G. 76511
Orgel L. E. 74140
Oriel J. A. 77054
O'Rourke J. D. 74363
Orr K. J. 76846 К
Orzechowski A. 74443
Osborn E. F. 74376
Osborne J. E. 74762
Osborne J. S. 75408
Osgan M. 75170
Ostertag H. 74668
Oštrič B. 76545
Ostwald U. 76862 п
Ota T. 75166
Otsu T. 75164, 75166
Otsuka A. 75795
Ott E. 75130
Otter F. A. 74241
Otto K. 74865
Ourisson G. 75037
Overton K. H. 76199 п
Owen L. U. 74863, 74864

P

Pace J. 76700
Pachéco H. 74929, 75077
Packter A. 74448
Padera K. 74705
Padovani C. 75868
Padurow N. N. 75650
Pagenstedt B. 76702
Paglia E. 75304
Pal P. N. 76594
Paleologo T. 76313
Palik F. 76744
Palmer F. S. 76437
Panchâtkova P. 76754
Pannell J. H. 74508
Paoletti A. 74307
Paoloni C. 75572 п
Papoff P. 74382
Pappis J. 75724
Parducci M. 76355
Paretzkin B. 74195
Parikh N. M. 75746
Parizek R. 75232
Park H. F. 76041 п
Park O. E. 74438
Parker E. 76050 п
Parker E. A. 75610
Parker E. E. 76325
Parker R. E. 75238
Paronetto L. 76673 К
Parry E. 75331
Parsons M. A. 74469
Parsy G. 76124
Partridge M. W. 74965
Parts L. 75002
Partzsch H. 76632
Pascal A. 75007
Pashley D. W. 76961
Passer M. 77127
Passerini R. 74781
Patakoot V. R. 74888
Patat F. 75115
Pateau L. 75335
Patel C. C. 74624
Patheiger M. 74970
Patnaik D. 75297
Patron A. 76772
Pattenden W. C. 76001 п
Patterson J. M. 74748
Pattinson J. R. 77045 п
Pauk F. 74061 К
Pauk W. F. 75622
Paukner E. 76637
Paul H. 74875
Pauling H. 75518 п
Pauls E. 76683 п
Pavanelli V. 75243
Pavlath A. 74997
Pavlov-Grişin S. I. 76664
Pawełczyk E. 76254
Paxton C. E. 76974 п
Peacocke A. R. 75102
Peak R. D. 77060
Pearson D. E. 74882, 74903
Pease R. N. 74424
Péaud-Lenoel C. 76610
Pederson C. S. 76761
Peery L. C. 75917 п
Peisach J. 74366
Peißker H. 74910
Pelikán J. 74705
Pelschenke P. F. 76711
Peltier J. 74125
Penfold A. R. 76251
Peng Chin-Tzu 74958
Penneman R. A. 74621
Penner S. S. 75415, 75424
Penoyer C. E. 76429
Pepinsky R. 74199
Perlman M. L. 74105
Perny G. 74233
Pesson M. 74966
Pesteil P. 74234
Peterlin A. 75111
Peters G. A. 76032 п
Peters R. H. 74572
Petersen L. W. 77049 п
Peterson D. H. 76216 п
Petragnani N. 74992
Petty W. L. 74858
Petzold M. 76004 п
Pfab W. 74643
Pfannmüller W. 75510 п
Pfeiffer H. G. 75246
Pfister F. 76277
Pflug I. J. 76760
Philbin E. M. 74930
Phillips A. W. 76633
Phillips J. A. 74213
Phillips M. A. 74842
Piccotto E. 74683
Pichat L. 75004
Picon M. 74442
Piedad de la Cierva 75687
Pien 76788
Pierotti G. J. 75533 п
Pierret 76152
Pierson R. H. 75418
Pietrow G. W. 75727
Pietsch R. 75283
Piffault C. 74493
Piffault G. 74605
Pijanowski E. 76674 К
Pilling H. S. 76413 п
Pilpel N. 74557
Pilz I. 74168
Pines H. 75031
Pingale S. V. 76695
Pino P. 75157
Pinte C. 76152
Piret P. 75458
Pitt G. J. 74283
Place S. W. 76346
Plaksine 75881
Plank R. 77010
Plankenhorn E. 76207 п
Plauth E. 76013 п
Plechner S. L. 76466 п
Plechner W. W. 76466 п
Plein E. M. 74257
Pliml J. 74938, 74947
Plus:e M. H. R. J. 75550 п
Podrazký V. 76754
Pohl F. 76005 п
Pohorilla M. J. 75998 п
Polonowski M. 74966
Polsky J. W. 75314
Pominski J. 75494
Pop M. 74398
Pope H. W. 74882
Popek L. 77115
Pople J. A. 74126
Popovič A. 76120
Popovici S. 74398
Popow A. 74844
Popp F. D. 74528
Porile N. T. 75154
Porod G. 75100
Porretta A. 76785
Port M. 74086
Poulain F. 76009 п
Powell J. H. 76352
Powers D. H. 74420 74776, 76170
Powles J. G. 75103
Pozzo R. 76306
Praeger K. 76194
Prahl W. H. 73972
Prater N. H. 75925
Pratt O. S. 76276
Prazák V. 75638
Prebendowski S. 74062 К, 74802 К
Prelog V. 75056—75058
Preston S. T. 75952
Prettre M. 74569
Price C. C. 75170
Price J. W. 75619
Prichard W. W. 76031 п
Priest D. K. 76912
Prijs B. 75233
Prine W. H. 75614, 75625
Pritchard H. O. 74391
Proctor B. E. 76686
Promisel N. E. 75594, 75611
Prošek M. 74059 К

Prost M. 74898
Proštenik M. 74853
Protiva M. 75046
Prue J. E. 74507
Pruppacher H. R. 74364
Przybylowicz E. P. 75342
Przylęcki H. 75865
Przywarska H. 74666
Pugh W. 74616
Pullin V. E. 75427
Pulou R. 74723
Pulst S. 76500, 76501
Pungor E. 75228
Puri B. 75080, 75082
Pyba O. 75225
Pyke J. B. 74391
Pyriki C. 76836

Q

Quackenbush F. W. 75404
Quadbeck G. 76040 П
Quayle J. R. 74774, 75078
Quinchon F. 75878
Quinn F. A. 75146
Quintin J. 76142

R

Raab H. 76094 П
Rac M. 76545
Radai H. 75723
Radicella R. 74082
Radu A. 75390
Rae R. W. 76012 П
Ragni A. 74382
Raijola E. 74526
Raineer J. M. 76937
Rains H. G. 76452
Rajzman P. 74967
Raman C. V. 74224
Ramanjaneyulu J. V. S. 75345
Rambaud R. 74848
Ramirez F. 75051
Ramsay A. G. 76273
Randall D. I. 76102 П
Randle R. R. 74148
Rank D. H. 74305
Rankoff G. 74844, 76547
Ransford J. R. 76781
Rao C. V. 74354
Rao M. N. 74356
Rao V. N. K. K. 74356
Rapps N. F. 74027
Rapson W. S. 75862
Rasch K. 76815
Rasmussen H. B. 76082 П
Raspe G. 75069
Rastogi R. P. 74329
Rath H. 76459 П
Rausch M. D. 74528
Ram C. J. G. 74347
Raw F. 75685
Ray L. 74190
Ray P. 74647, 75260
Rayet P. 74898
Raymond V. 77096
Raynor G. V. 74175
Rdzok E. J. 76193
Rebelein H. 76638, 76677 Д
Reddy T. B. 74538
Ree T. 75119
Reed R. I. 74787
Reerink W. 75890
Reeves J. M. 75088
Reeves R. R. 75529
Refn S. 74663
Rehberg C. E. 76020 П
Rehl W. 74860
Rehor D. T. 76379 П
Reich H. E. 74946
Reichert R. 75264
Reichstein T. 76831
Reilley C. N. 75295
Reilly C. 73956
Reilly C. A. 74161
Reinhardt H. 76069 П
Reinhart M. A. 76280
Reinsch O. 76681 П
Reis T. 75788
Reisman A. 74620
Reiss R. 74233
Reitzer C. 74596
Rembaum A. 74761
Remington W. R. 76135
Renault P. 75758
Renfrew E. E. 76102 П
Renneberg K. H. 76221 П
Renson M. 74991
Resuggan J. C. L. 76696
Reynolds J. C. 75513
Reynolds T. G. 75913 П
Reynolds W. L. 74403 Д
Řezáč Z. 75338
Řezáč Z. 75364
Rheinboldt H. 74992
Rhodes E. C. 75826 П
Riblett E. W. 75987 П
Riccoboni L. 74350
Rice H. H. 75737
Richmann R. 75819 П
Richter A. 74591
Richter F. 74798
Richter H. 74280
Richter J. 74030
Richter J. 75484
Richter K. H. 77009
Richter T. 74635
Rick A. W. 76451
Ridge M. J. 74397
Riedl W. 75074, 75075, 76068 П
Riester O. 76242 П 76243 П
Riggin D. M. 75927
Riley J. P. 74741
Rindtorff E. 75544 П
Riogh S. P. 74930
Ripan R. 74019
Risse K. H. 75074, 75075
Rius A. 74519
Roberson W. H. 76512
Roberts D. E. 75146
Roberts G. N. 74156
Roberts J. A. 75791
Robinet Y. M. 74076
Robinson C. F. 75454
Robinson C. H. 75053
Robinson C. V. 74321
Robinson J. M. 75541 П
Robinson W. B. 76781
Rochas P. 76152
Roche L. 77097
Rodriguez F. 76434
Rodriguez J. 74082
Roe J. H. 75934
Roeder G. 75417
Roedig A. 74839
Roemer J. J. 76087 П
Rogers J. L. 74249
Rogers L. B. 75342
Rogers M. E. 75845
Roges A. O. 76037 П
Rokita W. 76617
Rolke H. 75726
Rollins J. H. 76285
Romain P. 75255
Ronchi V. 75769
Rondestvedt C. S. 74905
Roper G. H. 77016
Rosano H. L. 75108
Roscoe J. S. 74629
Rose A. S. 75692
Rose E. 75879
Rošek J. 74492
Rosenthaler L. 75370
Rosenzweig A. 74706
Rosin J. 76062 П
Ross E. 76771
Ross J. W. 74593 Д
Ross M. 74690
Rossberg M. 74433
Rosser C. M. 76457 П
Rosser W. A. 74389
Rössig L. 76315
Rossin E. H. 76170 П
Rossouw A. J. 74347
Rötger H. 75414
Rotsch A. 76714
Rouse A. H. 76778
Rowden E. 75753
Rowe G. W. 74554
Roy H. N. 75708
Roy R. 74376, 74626
Royer G. L. 76168 П
Roynet H. 74892
Rückwardt G. 76724
Rudd D. P. 74685
Rudolff E., von 74827, 74828
Rüegg R. 76014 П
Ruemele T. 76267
Rüetschi P. 74511
Ruff W. 76312
Ruffy J. 76833
Rummel R. 75915 П
Runge F. 76069 П
Runti C. 76186
Rüping H. 75509 П
Ruschmann W. 75544 П
Russell G. I. 76957
Russum L. W. 75935
Rust J. B. 76052 П
Rutherford M. B. 76112
Rütte W. A. 77075
Rybář D. 75392
Rybín R. 76798
Ryer J. 75031

S

Saal R. N. J. 75955
Saar W. S. 75041
Sabbioni F. 75161
Sabetay S. 76270
Sabler P. W. 74941
Sadron C. 75128
Šafrata S. 74265, 74266
Sag G. 76184
Sagalin P. L. 74109
Sage B. H. 74353
Sagel H. 76473 П
Saggiomo A. 74999
Sahasrabudne M. R. 76730
Saini G. 75213
Saksena V. N. 76183
Salač V. 76989
Salmang 75651
Salmon P. 76924
Salvemini S. 76663
Sampson O. A. 76999
Samuels R. J. 75121
Sánchez-Robles A. 74519
Sancier K. M. 74138
Sandell E. B. 75280
Sandeman I. 75140
Sandermann W. 76214 П
Sanderson R. T. 74037, 74671
Săndulescu T. 75169
Sänger R. 74364
Sanquirico B. 76190
Saprygin G. 76800
Sarett B. L. 76851 П
Sarma K. R. K. 74356
Sasaki T. 74602
Sasin G. S. 74908
Sasin R. 74908
Sastry A. S. 76835
Saunders J. H. 76337
Saunders R. 77012
Sawai I. 75700
Saxby D. J. 75849
Saxena M. S. 74955
Sayed Mohamed Abdel Rahman Omran 74906
Sayre E. V. 74138
Schaaps E. 76224 П
Schaefer W. E. 76294 П
Schaeffer G. W. 74629, 74631
Schaller A. 76649
Schardjn H. 75693
Scharroba W. 76148
Schatz V. B. 74776
Schauenstein E. 76229 П
Scheermesser W. 76409 П
Scheld E. 76893 П
Scheld H. 76893 П
Schelhorn M. 76842
Schellenberg L. 75448
Schenck A. M. 76659
Scher A. 75337
Scherhag B. 75184
Schetty G. 76100 П
Scheuring L. 76496
Scheven O. 75694
Schiefer E. 75517
Schiff H. I. 74137
Schissler D. O. 74136
Schlack P. 76383 П 76384 П
Schlager L. H. 75020 Д
Schlecht H. 75636 П
Schlegel W. 75705
Schleicher M. E. 76947
Schmähl D. 76838 Д
Schimid R. W. 75295
Schmidhofer T. 76816
Schmidlapp K. 75567 П
Schmidt C. M. J. 74194
Schmidt M. 75534 П
Schmidt P. E. 76343
Schmidt T. 75573 П
Schmidtowa L. 76787
Schmitt I. 74935
Schmitt R. 74473
Schmitz P. M. 74843
Schmitz-Dumont O. 74665
Schneider M. 76341
Schneider P. 76299 П
Schoblik A. 75702
Schofield P. 74126
Scholder R. 74642
Scholes G. 74468
Scholz J. A. 75756
Schönberg A. 74906
Schönefeld H. 76138
Schönewald G. 74813 Д
Schönfeld T. 74326
Schoot C. J. 74998
Schopper E. 74472
Schou S. A. 75259
Schram I. H. 75834 П
Schreiber K. C. 74045
Schreiner W. C. 77024
Schröder H. 74640
Schröder H. 75911 Д
Schroeder E. D. 64290 Д
Schubert M. 76108 П
Schuckmann G. 76061 П
Schulek E. 75228
Schulman J. H. 74231
Schulte H. 74665
Schultz O. E. 76195
Schulz K. 74566
Schulz G. V. 74053 К, 75106
Schumann K. 76035 П
Schürmann K. 77106
Schusterius C. 75650
Schuyer J. 74284
Schwabe K. 76493
Schwahl F. J. 76467 П
Schwarz J. 74889
Schwarz W. 76903
Schweeberg H. 74809 Д
Schweisheimer W. 76272
Scoular R. H. M. 76602
Scovill W. E. 75993 П
Searles A. L. 74902
Secker J. S. 76374 П
Sebláček B. 76798
Seeger N. V. 76073 П
Šeha Z. 74342
Seidel C. F. 75039, 75040
Seidel P. 74228
Seiler A. 76669 К
Sekora A. 74168
Seltveit A. 76958
Sembach H. 75099
Semeluk G. P. 64559
Sen A. B. 74955
SenGupta R. 74482
Senn O. 76098 П
Sennewald K. 76005 П
Seno H. 75049
Seroussi A. 74724
Seshadri T. R. 75080—75082
Setton R. 74964

Sevestre J. 76431
Seyhan M. 74662
Seymour D. E. 76199 П
Shackelford J. M. 74880
Shafer M. W. 74626
Shah G. D. 74885
Shah L. G. 74885
Shambelan C. 75170
Shapiro I. 75446
Shaw C. H. 75432
Shaw T. M. 75252
Shearer J. N. 74305
Shearer N. H. 76027 П
Sheibley F. E. 74940
Shenai V. A. 76123
Shepp A. 74390
Sherman J. 75245
Sherwood P. W. 75939
Shigeta J. 74268
Shimizu H. 75393
Shimura K. 76476 П
Shiner V. J. 74770
Shipley F. W. 74870
Shipman J. J. 76280
Shotton E. 76188
Shrader M. O. 76078 П
Shukla B. K. 75345
Siddappa G. S. 76770
Siddiqi A. 75521
Siefert F. 76532 П, 76533 П
Siegfried H. 76626
Sienko M. J. 74561
Sifferlen R. 76906
Siggia S. 75383
Signer R. 76525
Sikorowska C. 75346
Silver I. 76392 П
Simak V. 75046
Simcock J. H. 75442
Simionescu C. 76524
Simmons B. A. 76606 Д
Simnad M. T. 74428
Simon A. 75413
Simons H. P. 75763
Simons J. H. 74419
Simpson D. 75884
Simpson J. I. 76764
Sims R. P. A. 76430
Singer R. 75194
Singh B. 75217, 75229
Singh S. 75217, 75229
Singleton W. A. 76556
Sion R. 75493
Sirkar S. C. 74155
Sisley J. P. 73994
Sjöborg T. 74315
Sjöström G. 76808
Skidmore D. W. 75479
Skřivan V. 75392
Slabaugh W. H. 76914
Slater L. E. 76751
Slaviček E. 76996
Slocombe R. 76029 П
Sloman H. A. 75356
Sluis K. J. H. 73970, 75532
Smakula A. 74173
Smets G. 75178
Smiley R. A. 74768
Smith A. W. 75411
Smith B. A. 76679 П
Smith F. H. 76542
Smith J. C. 73996
Smith M. L. 74770
Smith R. C. 75564
Smith R. K. 75998 П
Smith W. C. 74988
Smith W. H. 74531
Smoke E. J. 75720
Smoot C. R. 74820 Д
Smyth C. P. 74156
Snell F. D. 76976 П
Soczyński S. 76571
Sogani N. C. 75308
Sokoloff V. P. 74724
Sommer L. H. 74976—74978
Sonntag F. 75175
Šorm F. 75042
Soscia B. L. 75845
Sotornik V. 74061 К
Souček B. 77102
Souček M. 75480
Soules J. A. 75432
Southgate B. A. 75861
Sowerby D. B. 74653
Spanzaro F. 76823
Spedding F. H. 74351
Speier J. L. 76394 П, 76048 П
Spencer L. F. 75597
Sperandio G. J. 76189
Spialter L. 76052 П
Spindler W. 76409 П
Spohn E. 75804
Sporle C. H. 76789
Sprengeler E. P. 74945
Spring S. 76938
Springer F. 74006
Sproule L. W. 76001 П
Spruance F. P. 76967 П, 76968 П
Speziale A. 74747
Srinivasan S. R. 75880
Srivastava G. P. 76183
Srivastava R. C. 74329
Stafiej S. 75051
Stahl C. R. 75383
Stahl W. H. 76976 П
Stairs R. A. 74561
Stamm A. J. 76479
Stamm H. 76474 П
Stančev N. Z. 74852
Standarts G. 76997, 77030
Stanton G. W. 76404 П, 76405 П
Stanton R. J. 75855
Stapleford C. C. 76922, 76923
Staritzky E. 74185, 74621
Stark W. F. 75568 П
Starr L. 75015 Д
Stas N. 76142
Staudinger H. 76831
Stavely F. W. 76279
Stavrolakis J. A. 75737
Steacie E. W. R. 74393
Stead J. C. 74227
Steel R. A. 75935
Steger E. 75413
Stein M. L. 74855
Stein R. S. 75139
Steinberg M. 75284
Steiner E. H. 76743
Steinkraus K. H. 76761
Stephan H. 76722
Stephen W. I. 75331
Sterling C. 76758
Stern K. H. 74302
Stevels J. M. 74207, 75680
Stevens H. M. 75285
Stevens K. W. H. 74248
Stevens T. S. 74785
Stevenson D. P. 74136
Stevenson J. R. 76347
Stewart A. C. 74629
Stewart D. E. 74353
Stewart J. 77121
Stiller F. P. 75607
Stillman R. 76550
Stine V. F. 75599
Stingley D. V. 76729
Stirling J. F. 75697
Stock D. I. 75462
Stoica R. 76539
Stoicheff B. P. 74154
Stokes C. S. 74999
Stokes W. M. 75405
Stoll M. 75039, 75040
Stone F. W. 74812 Д
Stone L. S. 74976
Stoops F. D. 75981 П
Stopa M. 73974
Storgards T. 74579
Stranks D. R. 74417
Stranski I. N. 74009
Strathdee R. B. 73951
Strating J. 75050
Strause S. F. 75394
Streicher P. 76112
Strobel H. R. 75641 П
Strohbach G. 76132
Struyk C. 75621
Stuckey R. E. 74582
Studniarski K. 74948
Stukas C. J. 77055
Stumpf M. L. 76432
Sturrock R. F. 75444
Subrahmanya R. S. 74540
Subrahmanyam S. V. 74221
Subrahmanyan V. 76730
Suchet J. 75832 П
Sugasawa S. 75062
Sugathan K. K. 74102
Sugawara K. 74728
Sugii M. 75005
Suhrmann R. 74566
Suk V. 75225
Šulc M. 74920
Sullivan J. W. 76708
Sundback R. A. 77024
Sundt E. 75056, 75057
Sunko D. E. 74854
Superweld Corp. 76965
Suquet M. 74935
Suschtchinsky M. 75249
Suter J. F. 76338
Sutherland J. B. 74119
Sutton J. N. 76657
Svec H. J. 74048
Svendsen J. H. 75749
Swallow A. J. 74795
Swaminathan M. 76695
Swartling P. 76791
Sweet T. R. 74667
Swidler R. 74872
Swift C. E. 76821
Swift E. H. 75321
Swinzow H. 76759
Swortfiguer M. J. 76709
Syed Mustafizur Rahim 76881
Syer C. R. 76443
Sylven B. 74577
Sylvester J. C. 76193
Symons M. C. R. 75159
Syska Z. 75711, 75712
Szalay S. 77107
Szaynok A. 74214
Szekeres L. 75329
Szlivay G. 77004
Szulc J. 76587
Szwarc M. 74761
Szwejcerowa A. 74054 К
Szymanski H. 74212

T

Tabuchi K. 75700
Tagare D. M. 76955
Takahashi K. 75700
Talukdar P. B. 75035, 75036
Tamamushi R. 74536
Tanaka Y. 74956
Tanner H. 76668
Tanttila W. H. 74288 Д
Tappel A. L. 76841
Tarkow H. 76479
Tarrant P. 74994, 74995, 74996
Tartter A. 76106 П
Tashiro M. 75700
Tasker T. 74058 К
Tate B. F. 76902 П
Tatu H. 76368
Taylor H. A. 74459
Taylor J. B. 75947
Taylor W. I. 75059
Tehsmer E. 76719
Temin S. C. 74851
Temperley H. N. V. 74298
Teodorescu A. 74725
Teodorescu N. 75271
Terao N. 74210
Terlizzi P. M. 75956
Tertian L. 74210
Tesser K. 75471
Teuber W. 75033
Težak B. 74595
Thalhofer K. 76960
Theile K. 76491
Theilig G. 76018 П
Theis W. 64201
Theophilou S. P. 74782
Thews E. 75609
Thiard A. 75292
Thiess K. 76017 П
Thom 75498
Thomas C. H. 76317
Thomas D. K. 74490
Thomas E. B. 76167 П
Thomassen L. 74262
Thompson C. R. 75053
Thompson J. F. 75468
Thompson L. M. 77000
Thompson R. 74348
Thomsen J. S. 74332
Thorburn R. 74471
Thoreau J. 74699
Thorstensen T. C. 76868
Throdahl M. C. 76337
Thuillier G. 75008
Thurmon F. M. 76230 П
Thurmond C. D. 74183
Tice L. F. 76191
Tideman W. D. 76796
Tieman G. W. 75851
Tien N. B. 74909
Tilak B. D. 74852
Tilden E. F. 74253
Tillett J. P. A. 74308
Tinker J. F. 74749
Tio Liong Hien 75256
Tischer J. 75808
Titterton E. W. 74089
Tobler F. R. 76848 Д
Tochikubo I. 74728
Tocker S. 74951
Todd A. R. 75078
Todorow I. 75684
Tolansky S. 74275
Tollenaar F. D. 76535
Tomašek J. 76669 К
Tommasini A. 74897
Tomoe M. 76684 П
Tomono H. 75005
Tongue T. O. 75568 П
Toni G. 76190
Topitz A. 77112
Toren P. E. 75374
Touloukian Y. S. 74296
Tramm H. 75999 П
Trauffer W. E. 75783, 75786
Traustel S. 75764, 75904
Trautmann G. 76025 П
Trebge E. 75465
Treibs W. 74874
Trent C. H. 75960
Triebwasser S. 74620
Trifunović D. 76143
Trillat J. J. 74210
Trkal V. 74543
Trobisch U. 76493
Trombe F. 75767
Trotman J. 74752
Trotman-Dickenson A. F. 74391
Trousil Z. 74236
Truhaut R. 74017
Tschobanov D. 76547
Tsuzuku T. 74200
Tubbs H. E. 74355
Tuck J. H. 75645 П
Tuomikoski P. 74144
Tuppack H. J. 75014 Д
Turgeon J. C. 74488
Turner J. L. 76466 П
Tust P. 74056 К
Tuszko W. 74021
Tutt R. 76462 П
Tuzson P. 75406
Tyrer D. 76064 П
Tyszka H. 76578

U

Ubisch H. 74316
Uchida H. 74659
Ueda I. 74178
Uhlir A. 75488
Ulmer H. 74962
Ulrich H. M. 76526
Unger J. 75719
Unoki J. 76213 П
Upadhyaya M. P. 74740
Urbain M. 74898
Urban J. 77064
Urlić N. 76120
Uyeo S. 75059

V

Vacek K. 76234
Vaganay J. 74824
Valentin 74020
Vallaud A. 76924
Vallee B. L. 74114
Vallée J. 73994
Valls J. 74923 Д
Van Allan J. A. 74749
Van Artsdalen E. R. 74306
Van Atta R. E. 74542
Vanden Berg R. V. 75833 П
Van der Kelen G. P. 74990
Van Sciver W. J. 74286 Д
Van Tiggelen A. 74425
Van Velden P. F. 75136
Van Wonterghem J. 74425
Varka J. 75714
Varlamoff N. 74698
Varsanyi G. 74997
Vastagh G. 75406
Vauck W. 76140, 76153
Velon P. 76274
Venkataraman K. 74852
Venturello G. 75294
Venus G. 76156 Д
Verdier E. T. 75207
Verkade P. E. 74777
Vermeulen M. 76226
Vernon C. A. 74789
Ver Nooy C. D. 74818 Д
Vetter R. 76706
Viehe H. G. 74834, 75072
Vielhaber L. 75717
Vilars J. 76498
Vilas A. 75790
Vilkas M. 75034
Ville A. 75077
Vincenz B. 74117
Vindernocts A. W. 76899 П
Vignee R. A. 76034 П
Viswanath G. 74141
Vivian H. E. 75791
Vivo J. L. 74160
Vlachova D. 77102
Vletter R. 76607 П
Vogel E. 75569 П
Vogl O. 74905
Vogt A. 76569 П
Vogt E. 76726
Voigt W. 75443
Vokálek J. 74059 К
Volborth A. 74693
Vold M. J. 74594
Voldan M. 75400
Volger J. 74207
Volke J. 74544
Volkmuth A. 76554
Volková V. 74544
Volman D. H. 74460
Voltz S. E. 74565
Vorreiter L. 76478
Vorster F. 75571 П
Voss G. E. W. 74810 Д
Vrátný F. 75251
Vřešťál J. 76172
Vroom A. H. 76477
Vuccino S. 74088
Vulterin J. 75279, 75322
Vurm V. 74061 К

W

Wachtmeister C. A. 75084, 75086
Wada G. 76908
Waddell J. C. 76656
Waeser B. 76309
Wagner G. H. 76049 П
Wahl O. 76245 П
Wahlberg H. O. 76514
Walborsky H. M. 74757
Walczak Z. 76812
Waldie W. A. 76468 П
Waldmann H. 74962
Waldmann H. J. 76013 П
Walenczak Z. 74696
Walker E. L. 76703
Walker G. E. 74215
Walker W. W. 75349
Wallace W. E. 74489
Wallbaum H. J. 76921
Walsh J. R. 74164
Walter A. J. 74322
Walter E. D. 75053
Walz E. 76813
Waniek L. 74474
Ward A. C. 76774
Wark K. 74423 Д
Warren J. B. 74085
Warrick E. L. 76295 П, 76385 П, 76386 П, 76390
Wartenberg L. 76814
Washburn W. H. 74750
Wasilewski Z. 76684 К
Wassum G. C. 76795
Waterman H. I. 75499
Watkins J. M. 75145
Watson G. H. 74283
Watson W. F. 75187
Watt G. W. 74379
Webb F. J. 74336
Weber F. 76128
Weber K. 74003
Weber K. 76446
Webster H. A. 76954
Weeda W. 77075
Wegener E. 75512 П
Wegener H. 74562
Wegener O. 75945
Wehber P. 75222
Wehmann E. F. 77067
Wehmeyer G. 77042 П
Wehrli W. 76095 П
Wehrung A. 76127
Weidinger A. 75136
Weidner G. 76197
Weil P. 75938
Weimer D. E. 75619
Weinberg E. L. 76402 П
Weinert W. 76441
Weingaertner E. 75883
Weingand R. 76862 П
Weinmann H. 74729
Weinrich W. W. 77052 П
Weinstock J. 74784
Weir F. M. 75343
Weis F. 76197
Weisgerber C. A. 76512
Weiss F. 75964
Weiss J. 74468
Weiss P. 75547 П
Weiss R. A. 75456
Weitzel D. H. 74438
Welch F. J. 74815 Д
Welker P. L. 76858 П
Weller S. W. 74565
Wellmann E. 76920
Wels 74020
Wender S. H. 75011
Weniger S. 74110
Wenner W. 76051 П
Wepster B. M. 74777
Wertz J. E. 74160
West P. W. 74538
Westbrook S. S. S. 76941
Westphal H. 76005 П
Wettstein W. 76107 П
Wevert S. 74824
Wexler T. 76559
Weyde E. 76247 П
Wheeldon K. A. 76942
Wheeler F. G. 76729
Wheeler G. K. 76471 П
Wheeler T. S. 74930
Whelan P. F. 74563, 75884
Wheland G. W. 74165
Whiffen D. H. 74148
White C. M. 76975 П
White E. H. 74790
White E. N. 75010
White H. J. 75147
Whitmore F. C. 74977
Whitney R. B. 74461
Wibaut J. P. 74944
Wiberg E. 75534 П
Wick M. 76387 П
Wickberg B. 75025
Wicke E. 74433
Wicke E. 74484
Wiegand J. 76992, 76993
Wien R. 76201 П
Wieringen J. S. 74250
Wieser E. 75853
Wiesle R. 76837
Wijkerslooth P. 74697
Wild G. L. E. 76452
Wildschut A. J. 76326
Wilhelm M. 74816 Д
Wilkinson R. P. 74563
Wilks J. 74336
Willart S. 76808
Willhalm B. 75039, 75040
Williams A. J. 74253
Williams G. M. 76083 П
Williams J. M. 76929
Williams L. T. D. 74343
Williams M. L. 75148
Williams R. M. 74418
Williams V. Z. 75420
Williams W. 76595
Williamson W. O. 75725
Willis J. L. 76251
Willson E. A. 76280
Willson E. A. 76280
Wilson L. E. 65307
Wilson R. F. 75307
Winand L. 74076
Wincor W. 75113
Windholz M. 74788
Wingard R. E. 74355
Wingfield H. C. 75310
Winkelmann A. 75435
Winkler R. E. 74794
Winnacker K. 73966
Winstead M. B. 74856
Wintersteiner O. 75054
Wise H. 74389
Wise L. E. 76492
Wishinski E. 75718
Witt R. K. 76339
Wittcoff H. 76565 П
Wittka F. 76557
Witzmann 74020
Wodehouse R. A. 75833 П
Wolf A. P. 74317
Wolf H. 75510 П
Wolf V. 74895
Wolff I. A. 75386
Wolford E. R. 76783
Wolfrom M. L. 73992
Wolfsberg M. 74105
Wolodkewitch U. 76689
Wolters H. 75543 П
Wong E. 74120
Woo D. 75763
Wood E. A. 74176
Wood J. L. 75461
Wood P. D. S. 74837
Woodroffe D. 76884 К
Woodruff S. 76858
Woodward R. B. 75056, 75058
Woollett A. H. 74153
Wooster W. A. 74174
Work J. 75528
Wormall A. 73989
Wotiz J. H. 74783
Wrenshall C. L. 76688
Wucherev J. 75840 П
Wurster C. 73953
Wu Ta-You 74132
Wyczałkowska W. 76784
Wyld E. A. 75211
Wyler O. 76833

X

Xuong N. D. 74909

Y

Yamaguchi S. 74437, 75438
Yamanaka T. 74536
Yanko J. A. 75475
Yardney M. N. 75632 П
Yasue M. 74899
Yee Tin Boo 75715
Yoe J. H. 75262, 75310
Yoshida S. 74073
Yoshida S. 76213 П
Young C. R. 75920
Young G. J. 74571
Yurasko F. H. 75985 П
Yvon J. 74209
Yvon P. L. 76860 П

Z

Zagrodzki S. 76579
Zahn H. 76114, 76115
Zajaczkowski E. 76822
Żak B. 75133
Zaorska H. 76579
Zapan M. 75676
Zappa L. 74080
Zarzycki J. 75434
Zaukelies D. A. 74685
Zaundrecher K. 76297 П
Zawadzki A. 75696
Zechmeister L. 74754
Zeiss W. 74642
Zelenka S. 76669 К
Zeller P. 76014 П
Zellner H. 76210 П
Zerbe C. 76300 П
Zerweck W. 76108 П
Ziegler E. 74926
Ziegler K. 74970
Zietlow J. P. 74152
Zifferero M. 74957
Zimmer E. 74080
Ziółkowski Z. 76618
Zisman W. A. 74560
Zmerli A. 74234
Zonk D. G. 75507 П
Zünd E. 74475
Zwietering P. 75515
Zwolinski B. J. 74334
Zyka J. 75216, 75279, 75322
Zymalkowski F. 74949

Արզոյան Գ. Հ. 74879
Հարոյան Հ. Ա. 74879
Տիտանյան Մ. Հ. 74879

კაკაბაძე ვ. მ. 73793
მოსიაშვილი გ. 76662
ჩაჩანიძე გ. ლ. 73973

三山創 75160
上野景平 75000
下瀬育郎 74358
丸竹正一 75732
中井利三郎 75005
中山正夫 76898
中久喜厚 76333
中條利一郎 75095
中森一誠 75415
中澤大一 74385
中澤浩一 74884
久米泰三 74441
久保田威夫 76284
久保輝一郎 75503
重松恒信 75239
九里善一郎 76308
井川政己 76366
井口洋夫 74281
井木英二 74764
井本立也 74441
井本稔 74759, 75092, 75093, 75163, 75165
五味正富 76284
仁木榮次 74512
仁田勇 74796
今井統雄 76854, 76196
今村昌 74457
今泉清次 74959
內野小次郎 75732
內藤信隆 76777
伏崎芳男 75163
伊勢田駿 75043
伊藤幸夫 75523
伊藤卓爾 75537
伊藤晴之 74960
伴繁雄 75546
佐用博照 75234
佐藤惠子 75369
倡勢村壽三 74567
八田弘 74937
加戸安之 76593
勾順生 76130
千原到 76826
眞山節子 76854
南部松夫 74702
印藤英次郎 76282
原田千三 75806
原田哲夫 76609
多木義雄 76364
及川浩 74636
友野元 75005
古澤谷 76196
古美直文 74385
吉田善一 74943
吉田毅 76324
吉原賢二 75311
和田悟朗 76908
和田敬三 76876
周韻龍 75052
垣內弘 75163
大井光四郎 76345
大川勝昭 74916
大久保大藏 75474
大戸敬二郎 75070
大木英二 75038
大木道則君 75047
大河原信 74764
大岩正芳 75093
大津隆行 75092
大島敬治 76324
大塚淳 75795
大野公男 74127
大須賀清 75191
大熊誠一 75375, 75395, 75396
大橋輝一 75559
太田暢人 74763
奥田欽之助 75474
安井博 75906
安田貞次 76362
安江政一 74899
安江重美 75546
安藤一夫 76555
安藤淳平 75562
宮下修一 75399
宮田次郎 74840
宮崎正藏 74470
費淨生 75172
寺石豊 74960
小川和彥 75474
小川喜代一 75646
小方芳郎 74791, 74850
小田良平 74943
小田英夫 76286
小池榮二 74916
小坂璋吾 74960
小坂賢二 75807
小林正二 76366
小松勝 76555
小泉正夫 74457, 74502
小倉公達 76345
小野田潔 75388
小菅卓夫 74960, 75399
山口文之助 75970
山口政明 75165
山本勇麓 75218
岩井一成 75038
岩田一夫 74959
岩塚良三 75801
岸松平 75637
岡村浩 76876
岡野正彌 74791
川村亮 76876
川崎恒 76614
常葉隆道 75743
平尾一郎 74937
新井秀男 74893
星合和夫 74840
木村作治郎 75906
木村尙 74261
木村健二郎 75311
木村睦男 74578
本莊好雄 76319
朱任宏 75052
杉井通泰 75005
村上透 75644
村木勇夫 75290
村田二郎 74893
林正樹 74937
松井重雄 75643
松本功 75637
松本博 76707
松村久吉 75038
松浦信 74884
松島清重 75787
東愼之介 75278
柳下一愛 75043
柳生正見 74385
柳熙圖 73969
桝井雅一郎 75234
櫻田一郎 76303
桶田秀雄 74960
梶原政次 75837
梁曉天 74793
森五彥 74578
森本哲造 74294
森昇 75094
森健實 75604
橋本宇一 76365
横內成人 75388
横手正夫 74959
武內次夫 75388
殷宗泰 76979
水池敦 76321
水沼清 74937
永井彰一郎 75562, 75795
永井雄三郎 75487
永坂晃 74797
池內常郎 76829
池田長生 75311
池田健郎 74883
池宮仰 76736
河村富美子 75399
河岡豊 76286
河原清 74919
河野哲郎 75369
波波夫 C. H. 75919
淺川末三 76827
清水亘 76826, 76829
深谷三男 76305
渡邊長 76599
渡邊貞良 74422
瀧本羊三 75527
瀧浦潔 75379
瀧野吉雄 75379
熊谷隆太郎 75642
片岡英也 75061
牟田口元堂 75272
王有槐 75172
王葆仁 75172
玉井康勝 75487
生島正生 74385
田邊昌紀 76329
田島榮 75604
田島榮美 74893
町田充作 76898
町田和夫 75836
白松豊太郎 76291
石井淳美 75795
石田孝信 75291, 75204
石田考信 75202
石黑武雄 74385
石橋弘毅 75969
石橋雅義 75202, 75204, 75205, 75218, 75220, 75239, 75278, 75291
磯部育子 75369
磯松嶺造 75658
福士俊一 76255
福井謙一 74121
秋山典之 76691
秋田勉 76691
穗積忠彥 76609
立道秀麿 76320
竹內常彥 74702
竹田愛郎 74331
竹岡清 75658
竹崎嘉眞 74760
筒井清 74919
米山昭 75836
結城仲治 75872
織田健一 75536
服部弘 75527
芦田包義 76357
若野精二 76358
荒井溪吉 76333
荒木綱男 75191
前田良之佑 77050
菅原善治 75647
萬嘉照 76130
藤永太一郎 75220, 75236
藤田昭夫 74919
西田淳三良 76593
谷口雅男 75503
谷垣禎一 75093
趙志永 76130
辻村泰作 76732
辻和一郎 75094
近藤平三郎 75061
遠井量相 74281
野上壽 74369
野中順三九 76555
野村男次 76777
野村幸雄 74894
金子良夫 74959
金庭延慶 74650
鈴木桃郎 74470
鈴木瑞枝 75369
鈴木重成 76320
長谷川猛虎 76983
長浦茂男 74502
長津勝治 76155
關口慶二 74369
阿知波繁一 75372
隋振思 75473
顧翼東 73969
飯田廉雄 76575
飯沼義雄 76275
飯島友夫 75382
飯島俊一郎 74675
馬場有政 75872
馬場義雄 75061
馬墠 76130
高木貞惠 74637
高田善之 74862
高田善宏 74862
高見澤太助 75646
高國經 76278
高野晃一 76691
高橋サク 74470
高橋茂 76615
高林昇 74969
嶋田吉英 76348
鹿島次郎 75272
黃震華 74047
齋藤長男 75634
龜谷哲治 74894
김 내 수 74615

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Abbott Lab. 76085
Advance Solvents & Chemical Corp. 76050
AGFA Akt. Ges. für Photofabrikation 76242, 76243, 76245, 76247
Air Liquide 75839
Akt. Ges. der Gerresheimeri Glasshüttenwerke 75823
Allied Lab., Inc. 76233
Aluminium C. of America 75833
American Chemical Paint Co. 76475, 76967, 76968
American Cyanamid Co. 76032, 76033, 76034, 76060, 76075, 76077, 76087, 76101, 76104, 76165, 76168, 76463, 76467, 76890, 76892
American Electro Metal Corp. 76962
American Viscose Corp. 76457
Anglo Iranian Oil Co. Ltd 76012
Armstrong Cork Co. 76410
A/S Grindstedvarket 76082
Atlantic Refining Co. 75994
Atlas Powder Co. 76458
Babische Anilin and Soda Fabrik Akt. Ges. 75510, 75636, 76008, 76019, 76040, 76042, 76080, 76106, 76161, 76162, 76207, 76370, 76399, 76532, 76533
B. B. Chemical Co. of Aust., Pty. Ltd 76460, 76971
Bekk & Kaulen. Chemische

Fabrik G. m. b. H. 76248
Benckiser G. m. b. H. 75539, 76681
Bernhard Beumer Maschinenfabrik 75567
Boehringer Sohn C. H. 76211
Braithwaite & Son Engineers, Ltd 76566
Brebereck H. 76018
British Cellophane Ltd 76373
British Petroleum Co., Ltd 75983
Burroughs Wellcome and Co. (Aust) 76209 П
Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H. 76229
Cables & Plastics, Ltd 76413
California Research Corp. 75984
Callaghan Hession Corp. 76461
Canadian Celanese Ltd 76167
Canadium Titaniam Pigments Ltd 76466
Cassella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 76108, 76164, 76206
Chas. Pfizer & Co., Inc. 76222, 76223
Chemische Fabrik von Heyden 76021
Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. 75571
Chemische Verwertungs. Oberhausen m. b. H. 76013
Chemische Werke Hüls G. m. b. H. 76459
Chemische Werke Rombach G. m. b. H. 75511
Chemstrand Corp. 76530
Ciba Akt. Ges. 76026, 76030, 76093, 76097, 76099, 76107, 76163, 76215, 76472
Cie Françaişe Thomson-Houston 76076
Cilag Akt. Ges. 76208
Columbia Southern Chemical Corp. 75585
Commercial Solvents Corp. 76074, 77044
Commonwealth Engineering Co. 77045
Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada 75541
Corning Glass Works 76386, 77132
Courtaulds Ltd 76023
Davidson Chemical Corp. 75548
De Directie van de Staatsmijnen in Limburg 75550, 75570, 76058
Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H. 76298, 76382
Deutsche Gold- und Silber-Schneideanstalt vormals Roessler 75538, 75992, 76004, 76022, 76159
Deutsche Shell Akt. Ges. 76300
Dextran Ltd 76232
Dialyzer Co. of America, Inc. 77047
Distillers Co. Ltd 76015
Diversey Corp. 76567
Donau-Pharmazie G. m. b. H. 76210
Dow Chemical Co. 75536, 75552, 76404, 76405, 76562
Dow Corning Corp. 76046—76048, 76295, 76385, 76390, 76391, 76394, 76891
Drager O. H. 76044 П
Drew & Co. Inc. 76395, 76857
Drug Houses of Aust. Ltd 76212
Dunlop Rubber Co. Ltd 76301
Du Pont E. I. de Nemours & Co. 75917, 76028, 76031, 76037, 76059, 75535, 76381, 76398, 76519, 76788
Dynamit-Aktien-Ges. vormals Alfred Nobel & Co. 76296, 76401
Eastman Kodak Co. 76027
Edeleanu Gesellschaft m. b. 75996
Edison Swan Electric Co., Ltd 76973
Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld 76400
Ellis-Foster Co. 76052
Esso Research and Engineering Co. 75978, 75990, 76011, 76974, 77041, 77043
Ethy Corp. 76053
Farbenfabrik Wolfen 76017
Farbwerke Bayer Akt. Ges. 76383
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning 76166, 76204, 76376, 76384, 76569
Fellows Medical Manufacturing Co., Inc. 76225
Foster D. Snell, Inc. 76976
Fuji kogyo kabushiki Kaisha 75638
Funikoshi Kozai Kogyo Kabushiki Kaisha 75637
Geigy J. R. Akt. Ges. 76100, 76202
General American Transportation Corp. 76966
General Aniline & Film Corp. 76078, 76096, 76102
General Electric Co. 76045, 76414, 76900
General Mills, Inc. 76565
Genesee Research Corp. 76975
Gervais C. Soc. Anon. 76859
Givaudan Corp. 77039
Glaceries de la Sambre Soc. Anon. 75831
Glacier Metal Co. Ltd 75995, 76972
Glass Fibers Co. 75825
Glaxo Lab. Ltd 76219
Glidden Co. 76379, 76858
Glmite Corp. 76174
Godfrey L. Cabot, Inc. 75989
Goldschmidt Akt. Ges. 76474
Goodyear Tire & Rubber Co. 76073
Grace W. R. and Co. 75568
Gulf Oil Corp. 77038
Hans-Heinrich-Hütte G. m. b. H. 75534
Heinrich Koppers G. m. b. H. 75508, 75544
Heraeus Quarzschnelze Ges. 77048
Hercules Powder Co. 75589, 75590—75592
Herts Pharmaceuticals Ltd 76199
Hipp Werk 76871
Hoffmann-La Roche & Co. Akt. Ges. 76014, 76051, 76081
Houdry Process Corp. 77051, 77052
Hydrocarbon Research, Inc. 75977
I. G. W. Berckholtz 76175
Imhausen & Co. G. m. b. H. 76070
Imperial Chemical Industries Ltd 76103, 76176, 76200, 76374, 76377, 76408, 76680, 76963
International Cellucotton Products Co. 76158
International Nickel Co. of Canada, Ltd 75826, 76964
International Salt Co. Inc. 75554
Inventa Akt. Ges für Forschung und Patentverwertung 76036
Kellogg M. W. Co. 75987
Kendall Refining Co. 75998
Knapsack-Griescheim Akt. Ges. 76005
Knoll Akt. Ges. Chemische Fabriken 76068
Kogyo Gijutsuincho 75634
Kohlenwertstoff. Akt. Ges. 75914
Koppers Ges. 75841
Leeds and Northrup Co. 77090
Lindes Eismachinen Akt. Ges. 75840
Little A. D. Inc. 75843
Metal & Thermit Corp. 76402
Metall Ges. Akt. Ges. 75509, 75512, 76043, 76300
Minister of Mines and Technical Surveys of Canada 75506
Minnesota Mining and Manufacturing Co. 75820
Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha 75537
Mond Nickel Co. Ltd 75645
Monsanto Chemical Co. 75588, 76003, 76006, 76024, 76029, 76054, 76056, 76170, 76396
Montclair Research Corp. 76052
Montrose Chemical Co. 76062
Much Akt. Ges. Chem. pharm. Fabrik 76072
National Coal Board 77087
National Foam System Inc. 77131
National Research Development Corp. 75842
National Tank Co. 75991 П
New Wrinkle Inc. 76468
Nihon Denki Kagaku Kabushiki Kaisha 76898
Nisshin Denki Kabushiki Kaisha 75535
N. V. Amsterdamsche Chininefabriek 76228
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij 75986, 76371, 76375
N. V. Lijempf 76607
N. V. Philips Gloeilampjfabrieken 75367, 76899
Olin Mathieson Chemical Corp. 75520, 76520
Organon U. V. 76055, 76203
Orijin denki kabushiki Kaisha 75642
Owens Corning Fiberglas Corp. 75821
Particom Soc. Anon. 75918
Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H. 76901
Permutit Co., Ltd 77089
Peter Copper Corp. 76462
Petro-Chem. Process Co. Inc. 77033
Phillips Petroleum Co. 75975, 75976, 75981, 75997
Phrix-Werke Akt. Ges. 76025
Pillsbury Mills, Inc. 76853
Pintsch Bamag Akt. Ges. 75633
Pittsburgh Coke & Chemical Co. 76083
Pittsburgh Plate Glass Co. 75827
Polverifici Giovanni Stacchini Soc. Anon. 76173
Poor and Co. 75648, 75834
Pure Oil Co. 76977
Research Corp. 76057
Rockwood Sprinkler Co. 77046
Rohm & Haas Co. 76230, 76231
Ruhrchemie Akt. Ges. 75999, 76563
Rumianca S. p. A. 75572
Salsbury's Lab., Dr. 76227
Sandoz, Akt. Ges. 76095, 76098, 76105
Sankyo Co. 76213
Sankyo Kabushiki Kaisha 76854
Secondi (Angelo) & Secondi (Amilcare) 77130
Servel, Inc. 77034
Shell Development Co. 75533, 75973, 75982, 76564
Siemens and Halske Akt. Ges. 75819
Smith-Douglass Co., Inc. 75551
Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint Gobain 75822

Inc.

velop-

991 II
8
bushi-

shikil-

Chini-

roleum
76371,

ilampi-
899
nical

76203
Kaisha

as Corp.

75918
für
en m. b.

77089
76462
Co. Inc.

. 75975,
97
. 76025
. 76853
. Ges.

Chemical

lass Co.

Stacchini

75834

7
Co. 77046
30, 76231
es. 75999,

75572
r. 76227
95, 76098,

Kaisha

Second

Co. 75533,
6564
lske Akt.

Inc. 75551
anufactures
oduits Chi-
nt Gobain

Soc. Carbochimique Soc. Anon. 76007
Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine 76088
Soc. des Etablissements Barbet 76678
Soc. May & Baker Ltd 76201
Soc. Rapidase 76889 П
Stamicarbon N. V. 76063
Standard Oil Co. 75916, 75980, 75985, 75988, 75993, 76001, 77036, 77037, 77053
Standard Telephones and Cables Pty Ltd 75835, 76393
Stanolind Oil and Gas Co. 75507
Stein, Hall & Co., Inc. 76157
Sterling Drug Inc. 76205
Sticting Institute voor Grate Techiek T. N. O. 76250
Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag 77035
Süddeutsche Kalkstickstoff Werke Akt. Ges. 75569
Sutcliffe Speakman & Co., Ltd 77088
Svenska Skifferolje AB 76895, 76896
Swift and Co. 77049
Timbrol Ltd 76071
Titan Co. Inc. 76465
Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha 75536
Turner Brothers Asbestos Co. Ltd 75649
Unilever Ltd 76568
Union Carbide Canada Ltd 76049
Union Carbide and Carbon Corp. 75546, 75643, 76016
Union Chimique Belge Soc. Anon. 76086
Union des Verreries Mécaniques Belges Soc. Anon. 75824
United Kingdom Atomic Energy Authority 75540
United Products Co. 76855
United States Rubber Co. 76372
Universal Oil Products Co. 75974, 75979
Upjohn Co. 76216, 76217
USA, the Secretary of Agriculture 76020, 76679
USA, the Secretary of the Navy 76392
U. S. Rubber Co. 76293, 76294, 76380, 76406
Vanderbilt Co. Inc. 76471
Vereinigte Aluminium Werke Akt. Ges. 75547
Vereinigte Badische Staats-Salinen Dürrheim-Rappenau Akt. Ges. 75537
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges. 76066, 76079, 76531
V. G. (London) Ltd 76969,
Vibradamp Copr. 75829
Wacker-Chemie G. m. b. H. 76387
Warren Co., S. D. 76249
Western Electric Co. Inc. 75639, 75641
Westinghouse Electric Corp. 75830, 76389, 76412
Wingfoot Corp. 76411
Wintershall Akt. Ges. 75567
Wolff & Co. 76863
Yardney International Corp. 75632
Zahn and Co. G. m. b. H. 75543
Zaidan Kojin Noguchi Kenkyusho 75644

Технический редактор *Л. М. Хелемская*

Подписано к печати 13/II 1957 г. Тираж 4875 Формат бумаги 84×108 1/16 Зак. 1046
Печ. л. 47,56 Бум. л. 14 1/2 Уч.-изд. л. 87,1

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 р. 50 к.